

1912.

LIBRARY  
MICHIGAN STATE NORMAL  
COLLEGE

No. 9.

# ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEBEN UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. G. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. v. E. WIEDEMANN, F. BRUNN.

VIERTE FOLGE.

Band 38. Heft 4.

DES GANZEN REIHES 38. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, K. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT VIER TAFELN.



LEIPZIG, 1912.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH  
DÖRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den  
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in  
16 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 46 M.  
(Ausgegeben am 19. Juli 1912.)*

# Inhalt.

	Seite
1. Alb. Bachem. Spektrale Untersuchungen über die Phosphoreszenz und die Erregungsverteilung einiger Erdalkaliphosphore. (Hiersu Taf. IV u. V.)	697
2. Chr. Ries. Der Spannungseffekt, eine allgemeine Eigenschaft der lichtempfindlichen Körper	721
3. D. Enskog. Zur Elektronentheorie der Dispersion und Absorption der Metalle	731
4. R. Seeliger. Beitrag zur Theorie der selbständigen Entladung	764
5. H. Seemann. Messung der Sättigungsstromkurve in Luft, die mit Röntgenstrahlen ionisiert ist. (Hiersu Taf. VI u. VII.)	781
6. Léon Schames. Eine neue Hypothese über das Wesen der verschiedenen Aggregatzustände und Modifikationen	890
7. Arthur L. Day u. Robert B. Sosman. Die Stickstoffthermometerskala von 800—880° und eine direkte Bestimmung des Siedepunktes des Schwefels	840
8. W. E. Pauli. Über die Phosphoreszenz von Selenverbindungen	870
9. A. Einstein. Nachtrag zu meiner Arbeit: „Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes“	881
10. Jan Krod. Zur statistischen Mechanik	886
11. A. Einstein. Antwort auf eine Bemerkung von J. Stark: „Über eine Anwendung des Planckschen Elementargesetzes“	888

Die Redaktion der Annalen wird von den unseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 38.

1. *Spektrale Untersuchungen  
über die Phosphoreszenz und die Erregungs-  
verteilung einiger Erdalkaliphosphore;  
von Alb. Bachem.*

(Hierzu Taf. IV u. V.)

Unsere Kenntnisse über die Erscheinungen der Phosphoreszenz verdanken wir besonders den umfangreichen Untersuchungen von P. Lenard und V. Klatt. Die Hauptarbeit<sup>1)</sup> dieser Herren erstreckt sich auf die Phosphoreszenz der Erdalkaliphosphore. Die Verfasser haben gezeigt, daß die Phosphoreszenz der Erdalkaliphosphore an das Vorhandensein dreier wesentlicher Bestandteile gebunden ist: das Erdalkalisulfid, geringe Spuren gewisser wirksamer Metalle und einen schmelzbaren Zusatz. Die Farbe des Phosphoreszenzlichtes oder genauer die Lage der Banden im Spektrum des ausgesandten Lichtes ist bedingt durch die Kombination von Erdalkalisulfid und Metall. Die Intensität des Lichtes, die Dauer des Leuchtens und die Eigenschaften der Banden überhaupt hängen ab von der Masse des angewandten Metalls und der Wahl des schmelzbaren Zusatzes. Die Verfasser haben eine große Anzahl von Phosphoren hergestellt und diese nach allen Richtungen hin untersucht.<sup>2)</sup>

Nach den Erfahrungen, welche Lenard und Klatt gemacht haben, hat die Firma Leppin & Masche, Berlin Phosphore hergestellt, die sich durch ganz besondere Leuchtkraft und Farbenpracht auszeichnen. Den drei Bestandteilen gemäß, aus denen die Phosphore ungefähr den Angaben von Lenard und Klatt entsprechend hergestellt sind, bezeichnet die Firma

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 225 ff., p. 425 ff. p. 634 ff. 1904.

2) P. Lenard u. V. Klatt, l. c. und H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 4. p. 774 ff.

die mir zur Verfügung stehenden fünf Phosphore in abkürzender Weise:

CaBiNa,  
SrBiNa,  
SrZnF,  
BaBiK,  
BaCuLi.

Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt, diese fünf Phosphore, die sich durch ihre Helligkeit besonders zur Untersuchung eigneten, möglichst genau und vollkommen zu untersuchen. Durch Mangel an Zeit habe ich diesen Plan nicht ganz durchführen können, so daß meine Untersuchungen stellenweise den Charakter des Unvollständigen tragen. Dennoch will ich die Resultate meiner Untersuchungen mitteilen.

Die Phosphore befanden sich in Glasröhrchen von 11 bis 13 cm Länge, 0,9 bis 1,1 cm Breite und 0,15 bis 0,3 cm Dicke. War die Phosphoreszenz nach Möglichkeit heruntergedrückt, was nach starker Erwärmung bei schneller Abkühlung der Fall war, so zeigten die Präparate, im diffusen Tageslicht beobachtet, eine fast reine weiße Farbe, die nur wenig ins Graue oder in die Farbe des Phosphoreszenzlichtes überging. Beobachtete man die Phosphore ohne diese Vorsichtsmaßregel, so zeigten sich schon recht intensive Farben, die durch die Phosphoreszenz hervorgerufen wurden.

Zur Untersuchung des Phosphoreszenzlichtes füllte ich die Präparate in Quarzröhrchen von ungefähr gleichen Dimensionen und bestrahlte sie mit dem Licht einer Kohlebogenlampe.

Direkt nach der Belichtung strahlte CaBiNa ein sehr intensives indigo-violettes Licht aus, das schnell abklang und in ein lange andauerndes, helles, blaues Leuchten überging.

SrBiNa erschien in lange nachleuchtendem blaugrünem Licht.

SrZnF leuchtete sofort nach der Belichtung sehr hell gelbgrün. Das Leuchten nahm anfangs sehr schnell, dann ganz langsam ab.

BaBiK erschien gelbgrün. Auch hier nahm das Nachleuchten zuerst sehr schnell, dann langsam ab.



BaCuLi erschien während und direkt nach der Belichtung gelb, später, noch lange nachleuchtend, orangerot.

Zur spektralen Untersuchung des Phosphoreszenzlichtes wandte ich drei Methoden an:

Zur Untersuchung des momentan ausgesandten Lichtes benutzte ich das Woodsche Ultraviolettfilter. In einem Kasten von Asbest und Pappdeckel brannte ich den Kohlebogen. Durch ein Fenster, in welches das Filter gerade paßte, belichtete ich den Phosphor und beobachtete das von diesem ausgesandte Licht durch ein geradsichtiges Prisma. Eine weitere Bestimmung des momentanen Lichtes ergab sich aus der Beobachtung der Erregungsverteilung, deren Resultate ich nachher gebe. Eine genaue Bestimmung der Wellenlänge des ausgesandten Lichtes war wegen der geringen Lichtstärke manchmal nicht möglich. Jedoch ließen sich die einzelnen Banden meist gut voneinander trennen.

Zur Untersuchung der schnell abklingenden Dauerbanden bediente ich mich folgender Methode: Vor dem Spalt eines Steinheilschen Glasspektrographen, dessen von etwa 3300 bis 6800 Å. reichendes Spektrum 6 cm maß, wurde das Röhrchen, das den Phosphor enthielt, hin- und hergeschoben; zu beiden Seiten des Spaltes wurde der Phosphor durch den Kohlebogen belichtet, im Moment darauf wurde die belichtete Stelle vor den Spalt geschoben, und eine neue Stelle wieder belichtet, sodaß ohne Unterbrechung helles Phosphoreszenzlicht in den Spektrographen gelangte. Das Röhrchen mit dem Phosphor war auf eine Unterlage gekittet, die mit Hilfe von zwei Glasstäben durch vier Glashülsen hindurch verschoben werden konnte. Durch schwarzes Tuch war der Spektrograph vor direktem und reflektiertem Licht des Kohlebogens geschützt. Die Bewegung des Röhrchens geschah durch eine magnetelektrische Maschine, die einen Kolben besaß, welcher sich horizontal hin und her bewegte. Zur Bestimmung der Wellenlängen brachte ich eine Millimeterskala an, die durch die Linien des Kadmiumfunkens geeicht war. Die Skala wurde durch das Licht einer roten Glühlampe beleuchtet, die Ablesungen mit Hilfe einer Lupe vorgenommen. Die eben beschriebene Methode gestattete auch eine photographische Aufnahme der Phosphoreszenzbanden, die natürlich viel genauere Resultate

gab als die okulare Beobachtung (Spalt 0,1—0,2 mm; Belichtungsdauer  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Stunde; Hauffsche Trockenplatten und sensibilisierte rottempfindliche Platten). Nach einer Drehung des Spektrographen gelangte das Licht des Kadmiumfunkens in den halbabgeblendeten Spalt und diente zum Vergleich beim Ausmessen der Platten. Von jedem Phosphor machte ich zwei Aufnahmen, die ich beide mehrmals ausmaß. Die Werte, welche ich so für die Maxima der Banden fand, haben Anspruch auf recht große Genauigkeit. Ich habe die wahrscheinlichen Fehler berechnet und angegeben. Die Angaben über die Begrenzungen der Banden sind dagegen mit großen Unsicherheiten behaftet, da hierauf die Belichtungszeit von Einfluß ist, und die subjektive Auffassung eine große Rolle spielt.

Die lange andauernde Phosphoreszenz konnte ich untersuchen, indem ich die Phosphore stark belichtete und sie dann durch den Spektrographen beobachtete.

Bei der Beschreibung der Resultate meiner Beobachtungen habe ich die Bezeichnungen beibehalten, die Lenard und Klatt den Banden gegeben haben.

#### CaBiNa:

$\gamma$ , rote Momentanbande,  $\lambda = 5950$ , beobachtet bei der Erregung mit Filterultraviolett und bei der Untersuchung der Erregungsverteilung; bei der Untersuchung mit Filter fast allein im Spektrum; besser zu beobachten bei tieferen Temperaturen.

$\beta$ , grün, momentan, bei gewöhnlicher Temperatur gerade erscheinend, aber kaum von den anderen Banden zu trennen und zu messen; besser bei hohen Temperaturen.

$\alpha_1$ , nach Lenard und Klatt nicht gut definierte, als sekundäres Maximum erscheinende Bande, habe ich nicht aufgefunden.

$\alpha_2$ , blau, Hauptbande des Nachleuchtens, von großer Intensität, nach Lenard und Klatt:  $\lambda = 45$  oder  $45,4$ ; nach meinen Messungen:  $\lambda_{\text{Anf.}} = 4240$ ;  $\lambda_{\text{Max.}} = 4545$ ;  $\lambda_{\text{Ende}} = 4895$ . Im Gegensatz zu Lenard und Klatt ist die Bande bei  $-180^\circ$  nicht alleine, sondern mit einer anderen ( $\alpha_3$ ) im Spektrum. Durch Filter schlecht erregt; bei Zimmertemperatur kurz nach der Belichtung allein im Spektrum.

$\alpha_3$ , am meisten gegen Violett liegende Bande, stark während der Erregung, fast momentan bei gewöhnlicher Temperatur, gemessen bei tiefer Temperatur.

SrBiNa:

$\gamma$ , nach Lenard und Klatt in der Kälte hervortretende Bande,  $\lambda = 63$ , war bei meinen Messungen nicht mit Sicherheit zu sehen.

$\alpha_1$ , gelbe, schwache Bande, bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan, bei anderen Temperaturen momentan,  $\lambda$  ungefähr 5800.

$\alpha_3$ , grünblau, Hauptbande des Nachleuchtens bei gewöhnlicher Temperatur; kurze Zeit nach der Belichtung allein im Spektrum. Nach Methode 2 und 3 okular und photographisch bestimmt:  $\lambda_{\text{Anf.}} = 4505$ ;  $\lambda_{\text{Max.}} = 4725$ ;  $\lambda_{\text{Ende}} = 5035$ .

$\beta$ , Lenard und Klatt geben eine Hitzebande  $\beta$  an,  $\lambda = 53,5$ , bei  $200^\circ$  und  $400^\circ$  sehr kräftiges und einziges Maximum im Spektrum, bei diesen Temperaturen auch gemessen; schon über  $-45^\circ$  soll sie größere Intensität annehmen. Diese Bande trat bei meinen Untersuchungen erst bei  $200^\circ$ , aber auch da nur sehr schwach, hervor.

$\alpha_2$ , zwischen  $\alpha_3$  und  $\beta$  nehmen Lenard und Klatt eine Bande  $\alpha_2$  an,  $\lambda = 52$ , von genau den gleichen Eigenschaften wie  $\alpha_3$ . Diese Bande fehlte in meinen Beobachtungen. Lenard und Klatt geben selbst an, daß sie schlecht von  $\beta$  zu trennen sei, da beide Banden sehr benachbart lägen. Sie ist gemessen bei  $-45^\circ$ , wo  $\beta$  sehr schwach vorhanden sein soll. Bei mir war weder bei  $-45^\circ$  noch bei  $10^\circ$  irgend eine Spur dieser Bande zu sehen. Da die  $\beta$ -Bande bei diesen Temperaturen noch fehlte, so hätte das Vorhandensein der Bande  $\alpha_2$  sicher sich zeigen müssen, zumal die Bande  $\alpha_3$ , welche die gleichen Eigenschaften haben sollte, äußerst kräftig hervortrat. Aus meinen Untersuchungen ergibt sich also, daß, falls  $\alpha_2$  vorhanden wäre, sie nicht die Eigenschaften von  $\alpha_3$ , sondern höchstens die von  $\beta$  zeigen müsse. Dann aber ließe sie sich nicht von  $\beta$  trennen. Ich bin der Ansicht, daß keine Bande  $\alpha_2$  besteht. Zur selben Überzeugung kommt man, wenn man die graphische Darstellung betrachtet, welche die Beobachtungen der Verfasser veranschaulichen: Taf. V, 33—37.

Das Maximum  $\beta$ , das bei  $200^\circ$  an der Stelle 42 der Skala auftritt, verschwindet nach tieferen Temperaturen zu immer mehr, während das Maximum bei 57 immer stärker hervortritt. Es kann nun durch Übereinanderlagern der Banden der Anschein entstehen, als ob sich zwischen den beiden Banden noch eine dritte befände; aber schon die Willkür, welche zum Festlegen dieser Bande nötig ist, macht es wahrscheinlich, daß hier keine Bande vorhanden ist.

#### SrZnF:

$\alpha$ , gelbgrün, Hauptbande des Nachleuchtens, bei gewöhnlicher Temperatur allein im Spektrum; nach der zweiten und dritten Methode okular und photographisch gemessen:  $\lambda_{\text{Anf.}} = 5120$ ;  $\lambda_{\text{Max.}} = 5470$ ;  $\lambda_{\text{Ende}} = 6000$ ; zu beiden Seiten im Spektrum momentanes Leuchten.

$\delta, \beta$ ; andere Banden treten nur schwach bei anderen Temperaturen auf.

#### BaBiK:

$\beta$ , grüngelbe, starke Dauerbande, nach Methode 2 und 3 okular und photographisch gemessen:  $\lambda = 5475$ . Bei höherer und tieferer Temperatur tritt sie schnell zurück.

$\alpha_2$ , in nächster Nähe,  $\lambda = 54$ , nehmen Lenard und Klatt eine Bande  $\alpha_2$  an, die bei tieferen Temperaturen als sekundäres Maximum auftritt, Taf. III, 38—40. Hiervon habe ich nichts wahrgenommen.

$\alpha_1, \alpha_3$ ; außer diesen Banden nehmen Lenard und Klatt noch zwei Momentanbanden zu beiden Seiten der Dauerbande an, die aber nicht sehr deutlich hervortreten: Taf. III. Nach meinen Untersuchungen handelt es sich um eine Momentanbande, welche ihr Maximum bei 5500 hat, und deren Leuchten ungefähr symmetrisch zur Dauerbande  $\beta$  bis 4900 hinunter und 6200 hinauf reicht, sodaß keine zwei getrennte Momentanbanden zu beobachten sind, oder auf solche geschlossen werden muß. Mir scheint es, daß dieser Momentanbande genau derselbe Wert für  $\lambda$  zukommt wie der Dauerbande  $\beta$ . Demnach besteht nur eine Bande, deren momentanes Leuchten über das Dauerleuchten hinausgreift. Etwas ähnliches habe ich an den anderen Phosphoren beobachtet; man vergleiche SrZnF.

BaCuLi:

$\alpha_1$ , rot, sehr intensiv, Hauptbande des Nachleuchtens; einige Zeit nach der Belichtung bei gewöhnlicher Temperatur allein im Spektrum. Mit dem Auge und photographisch gemessen:  $\lambda_{\text{Anf.}} = 5900$ ;  $\lambda_{\text{Max.}} = 6400$ ;  $\lambda_{\text{Ende}} = 6900$ . Lenard und Klatt geben 6100 an, wahrscheinlich durch Einfluß der Bande  $\alpha_2$ .

$\alpha_2$ , gelb, ebenso stark wie  $\alpha_1$ , aber fast momentan abfallend; Lage bei tieferen Temperaturen bestimmt zu 5930.

$\beta_1, \beta_3$ ; weitere Banden sind bei anderen Temperaturen angedeutet.

Meine Untersuchungen bestätigen im großen und ganzen die Beobachtungen von Lenard und Klatt. Gerade die allgemeinen Resultate ihrer Arbeiten erweisen sich bisher und auch nachher als vollkommen richtig. In den Einzelheiten dagegen zeigen sich eine Menge von Abweichungen. Unterschiede in den Werten für die Wellenlängen von 10 oder 20 Å. sind nicht zu verwundern. Sie kommen häufig vor und sind auf Ungenauigkeiten im Messen zurückzuführen. Eine Differenz von 300 Å. ist durch Verdecken zweier Banden zu erklären. Unterschiede in den Eigenschaften der Banden, die sich auf Intensität und Temperatureigenschaften beziehen, sind häufig vorhanden. Sie gehen so weit, daß manche der von Lenard und Klatt angegebenen Banden bei meinen Untersuchungen vollkommen fehlten. Solche Differenzen sind wohl nur zu erklären durch Verschiedenheit der zur Untersuchung benutzten Phosphore. Wie schon häufig beobachtet, bringen geringe Abweichungen in der Reinheit der Chemikalien, der chemischen Zusammensetzung der Phosphore und ihrer physikalischen Herstellungsweise große Unterschiede in der Art der Phosphoreszenz hervor. Ziemlich sicher sind auf diese Weise die Unterschiede in den Beobachtungen an den zwei ersten Phosphoren zu erklären. Manchmal ergeben die Beobachtungen von Lenard und Klatt ein komplizierteres Bild des Spektrums als die meinen. Bei meinen Untersuchungen trat bei jedem Phosphor eine Dauerbande vor allen anderen Banden weit in den Vordergrund. Dadurch konnten andere Erscheinungen verdeckt und infolgedessen das ganze Bild vereinfacht werden. Möglich ist es aber auch, daß die beiden Verfasser

mit geübteren und geschulteren Augen gesehen haben. Jedoch scheint mir die Deutung einiger Beobachtungen, wie ich vorher gezeigt habe, etwas zu kompliziert geraten und nicht frei von einiger Willkür zu sein.

Lenard und Klatt haben die von ihnen hergestellten Phosphore bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es zeigt sich, daß neue Banden auftreten, einige ihre Eigenschaften wechseln, andere verschwinden. Ich habe diese Versuche wiederholt.

Zur Beobachtung bei  $-180^{\circ}$  brachte ich das Röhrchen, das den Phosphor enthielt, in eine Metallschale von 15 cm Länge, 3 cm Breite und 2 cm Höhe. Diese Schale war mit flüssiger Luft gefüllt und stand in einer weiteren Schale, welche auch flüssige Luft enthielt. Die letztere war gegen die äußere Temperatur durch Asbest und Tücher geschützt. Im äußeren Gefäß brodelte die Luft ein wenig, im inneren verdampfte sie unmerklich.

Zur Untersuchung bei  $-45^{\circ}$  wurde das innere Gefäß mit Alkohol gefüllt und durch eine Kältemischung von Äther und fester Kohlensäure gekühlt, die sich im äußeren Gefäß befand.

Eine weitere Beobachtung wurde vorgenommen bei  $90^{\circ}$ . Das innere Gefäß wurde mit Wasser gefüllt und durch eine elektrische Heizspirale erwärmt. Die Temperatur konnte sehr gut konstant gehalten werden. Eine Temperatur von  $100^{\circ}$  wurde nicht gewählt wegen zu starker Dampfentwicklung.

Eine höhere Temperatur von angenähert  $200^{\circ}$  stellte ich in einem Sandbade her. Auch hier ließ sich die Temperatur auf etwa  $10^{\circ}$  konstant halten, was sich aus drei kalorimetrischen Messungen ergab. Bei diesen Untersuchungen waren die Quarzröhrchen geöffnet, um ein Explodieren zu verhindern.

Beobachtet wurde mit einem Ultraviolettfilter und einige Zeit nach der Belichtung mit Spektroskop und Spektrograph. Photographische Aufnahmen wurden nicht gemacht.

CaBiNa:

$\gamma$ , Kältebande; bei  $-180^{\circ}$  am stärksten, Nachleuchten zweifelhaft, bei  $+90^{\circ}$  schon verschwindend.

$\beta$ , Hitzebande; bei  $90^{\circ}$  als Dauerbande auftretend, bei  $200^{\circ}$  sehr dauernd und intensiv. Bei  $200^{\circ}$  gemessen:  $\lambda = 5235$ ; bei dieser Temperatur fast allein im Spektrum.

$\alpha_2$ , bei  $-180^\circ$  nicht so lange nachleuchtend als bei gewöhnlicher Temperatur; von  $90^\circ$  an tritt sie zurück.

$\alpha_3$ , bei  $-180^\circ$  lange nachleuchtend,  $\lambda = 4440$ ; bei höheren Temperaturen nicht mehr dauernd, aber noch sehr stark momentan bis über  $90^\circ$ .

**SrBiNa:**

$\alpha_1$ , momentan, bei  $-45^\circ$  auftretend, bei  $200^\circ$  im Verschwinden, schwach; bei gewöhnlicher Temperatur kurz nachleuchtend.

$\alpha_3$ ; die Dauer verschwindet nach tiefen Temperaturen zu; bei  $-180^\circ$  fast momentan. Die Intensität bleibt bestehen. Über  $90^\circ$  verschwindet Dauer und Intensität.

$\beta$ ; die von Lenard und Klatt als sehr starke Hitzebande aufgeführte Bande  $\beta$  war bei meinen Untersuchungen bei  $90^\circ$  und  $200^\circ$  schwach angedeutet.

**SrZnF:**

$\alpha$ , intensiv, aber fast momentan bei  $-180^\circ$ ; vom Minimum bei  $-45^\circ$  nichts wahrgenommen; Dauer am größten bei  $10^\circ$ ; Dauer verschwindet über  $90^\circ$ ; momentan noch über  $200^\circ$ .

$\delta$ , grün, bei  $90^\circ$  sekundäres Maximum zu  $\alpha$ , weder durch Filter, noch durch andere Temperaturen zu isolieren; ziemlich schwach nachleuchtend.

$\beta$ , violett,  $\lambda = 4200$ , sehr schwach, bei  $-45^\circ$  kurz nachleuchtend, bei gewöhnlicher Temperatur momentan.

**BaBiK:**

$\beta$ , größte Intensität und Dauer bei  $10^\circ$ . Bei tieferen Temperaturen beides abnehmend, jedoch noch bei  $-180^\circ$  vorhanden. Bei  $90^\circ$  hat die Bande noch Intensität und Dauer; darüber verschwindet sie vollständig. Bei allen Temperaturen ist ein momentanes Leuchten vorhanden, das auf beiden Seiten des Spektrums gleichweit über das dauernde Leuchten hinausgreift.

**BaCuLi:**

$\alpha$ , erscheint am besten bei  $10^\circ$ ; bei  $90^\circ$  noch deutlich vorhanden; darüber verschwindet sie; bei  $-45^\circ$  verschwindet die Dauer; momentan ist sie noch bei  $-180^\circ$  vorhanden.

$\alpha_3$ , Kältebande; ihre Intensität und Dauer nimmt von  $-180^\circ$  an ab. Über  $200^\circ$  noch schwach momentan vorhanden.



$\beta_1$ , grün, Hitzebande, erscheint schwach bei  $10^\circ$ , stärker und etwas nachleuchtend bei  $90^\circ$  und  $100^\circ$ ; gemessen:  $\lambda = 5500$ .  
 $\beta_3$ , grün, Kältebande, momentan, recht stark,  $\lambda = 5250$ , bei  $-180^\circ$ ; bei  $45^\circ$  verschwindend.

Um zu zeigen, wie ich zur Aufstellung der Banden gekommen bin, und um einen möglichst deutlichen Überblick über die verwickelten Erscheinungen zu gewähren, gebe ich nachher meine Beobachtungen in Form von Zeichnungen und Tabellen wieder (vgl. Taf. IV).

Ich komme nun zur Untersuchung der spektralen Erregungsverteilung. Mit diesem Namen bezeichnen Lenard und Klatt den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des erregenden Lichtes und der Intensität des erregten Phosphoreszenzlichtes.<sup>1)</sup> Lenard und Klatt haben eine graphische Darstellung der Erregungsverteilung angewandt, welche sehr übersichtlich ist, und der ich mich nachher bedienen werde. Die Hauptschwierigkeit bei der Bestimmung der Erregungsverteilung liegt in der Diskontinuität der uns zur Verfügung stehenden ultravioletten Lichtquellen. Das kontinuierlichste und in der Energieverteilung gleichmäßigste Spektrum liefert die Nernstlampe; jedoch läßt sich ihr Spektrum nur bis zur Wellenlänge  $3600 \text{ \AA}$ . etwa herunter benutzen. Darunter wird es zu schwach. Ich habe die Nernstlampe deshalb nur da benutzt, wo es mir darauf ankam, die Erregungsverteilung möglichst genau in dem Gebiet zwischen den Wellenlängen  $3800$  und  $5500 \text{ \AA}$ . zu bestimmen. Lenard und Klatt haben meist das Spektrum des Kohlebogens benutzt. Dieses ist, wenn auch lichtschwach, von  $2900$  bis  $3580$  kontinuierlich; darüber jedoch ist es ungleichmäßig durch die stark hervortretenden Kohlebanden. In welchem Maße dadurch die Erregungsverteilung beeinflußt wird, werde ich nachher an einigen Beispielen zeigen.<sup>2)</sup> Bei meinen Untersuchungen habe ich das Spektrum des Eisenbogens benutzt, das sich durch große Helligkeit und im ganzen ungefähr gleichmäßige Energieverteilung auszeichnet. Dadurch läßt sich ein guter Überblick über die gesamte Erregungsverteilung gewinnen, wenn auch

1) P. Lenard u. V. Klatt, l. c. p. 468.

2) Vgl. p. 711.

durch die Diskontinuität des Spektrums die Maxima etwas zerteilt erscheinen. Solche fragliche Stellen habe ich im Licht des Kohlebogens und der Nernstlampe nachträglich genau untersucht. Die Hauptuntersuchung geschah folgendermaßen: Der Eisenbogen brannte bei 220 Volt und 7 Å. Direkt vor ihm befand sich der Spalt, etwa 1 mm breit. Das Licht des Eisenbogens fiel dann in dicht eingebaute Strahlengänge horizontal auf ein in 1 m Entfernung unter 45° stehendes Gitter von 1 m Krümmungsradius. Dieses entwarf in 1 m Entfernung senkrecht nach unten ein horizontal ausgebreitetes Spektrum. Die Länge des sichtbaren Teiles betrug 16 cm, benutzt wurde für die Untersuchungen das Intervall von 2200 bis 6000 Å., das eine Länge von 23 cm hatte. Der Phosphor wurde in horizontal gelegtem Röhrchen der Einwirkung des Spektrums ausgesetzt. Die Untersuchung bei hohen und niedrigen Temperaturen wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie es vorhin beschrieben wurde. Das Röhrchen wurde in die Schale gelegt, die mit flüssiger Luft, mit Alkohol von 45° und mit Wasser von 90° gefüllt werden konnte. Auch in einem Sandbade von angenähert 200° und darüber wurde das Röhrchen beobachtet. Vor jeder Untersuchung wurde das aufgespeicherte Phosphoreszenzlicht durch starke Erwärmung vorsichtig ausgetrieben. Ich gehe jetzt zur Besprechung der Einzeluntersuchungen über:

CaBiNa:

Die stärkste und am längsten nachleuchtende Bande  $\alpha_2$  wird an 3 Stellen des Spektrums erregt:

1. von 3970 bis 4410; Maximum bei 4200; sehr starke Erregung;
2. von 3000 bis 3750; Maximum bei 3400; Intensität etwas geringer als bei 1;
3. bei 2780 sehr schmales und ziemlich schwaches Maximum.

Alle diese Erregungsmaxima zeichnen sich aus durch langes Nachleuchten, das noch besteht, wenn alles andere Licht verschwunden ist. Aus den beigegeführten Tabellen ersieht man, bei welchen Temperaturen diese Erregung beobachtet ist. Nach meinen Beobachtungen muß man die eben beschriebene Erregung der  $\alpha_2$ -Bande zuschreiben, der Dauer des

Nachleuchtens und der Temperatureigenschaften halber, während Lenard und Klatt sie zum Haupteile  $\alpha_3$  zuerteilen.

Eine breite, schnell abklingende Erregung, die von etwa 3000—4500 Å. reicht und bei tieferen Temperaturen einigermaßen hervortritt, möchte ich  $\alpha_3$  zuschreiben. Die Begrenzung und das Maximum waren nicht genau zu bestimmen.

Die grüne Bande  $\beta$ , die bei höheren Temperaturen hervortritt, zeigt eine breite, schwache, aber deutliche Erregung zwischen 3500 und 4000.

Die rote momentane Kältebande  $\gamma$  wurde über das ganze Spektrum hin bis etwa 4500 ziemlich gleichmäßig erregt, am besten bei 3700. Sehr auffallend war es, daß eine Unmenge von einzelnen, scharf hervortretenden Punkten auf dunklem oder blauem Hintergrunde aufleuchteten, so daß ein Leuchten entstand, das dem des gestirnten Himmels ähnlich sah. Man erkennt hieraus, daß das momentane rote und das dauernde blaue Leuchten nicht von denselben Stellen ausgeht, sondern verschiedenen, physikalisch oder chemisch anders zusammengesetzten Molekeln zuzuschreiben ist. Die Erscheinung zeigte sich besonders schön bei der Beobachtung mit dem Uviolfilter.

#### SrBiNa:

Die intensive und dauernde Bande  $\alpha_3$  besitzt drei getrennte Erregungen, die sich, wie die Tabelle zeigt, recht gut von der Erregung der anderen Banden trennen lassen:

1. von 4050 bis 4750; stärkste Erregung bei 4400; sehr starkes Maximum;
2. schwache Erregung von 3000 bis 3800; stark unsymmetrisch; Maximum bei 3600;
3. starkes, schmales Maximum bei 2740.

Die Erregung von  $\beta$  tritt bei höheren Temperaturen zwischen den zwei oberen Erregungen von  $\alpha_3$  hervor. Es ist eine breite Erregung mit dem Maximum bei 4000.

Ebenso scheint die Erregung von  $\alpha$  an dieser Stelle zu liegen. Die letzte Annahme ist allerdings unsicher.

#### SrZnF:

Die Hauptbande  $\alpha$  zeigt drei ausgesprochene Maxima des Nachleuchtens:

1. von 4100 bis 4300; Maximum bei 4240; ziemlich stark;
2. von 3400 bis 3800; Maximum bei 3620; recht kräftige Erregung;
3. von 2500 bis 3100; ausgesprochenes Maximum bei 2800.

Das zweite Maximum wird eingesäumt von einer breiten momentanen Erregung, die bei 3300 etwa beginnt, an Intensität zunimmt bis 3900 und bei 4200 endigt. Diese momentane Erregung war so stark, daß ich die Wellenlänge des ausgesandten Phosphoreszenzlichtes messen konnte:  $\lambda$  von 5000 bis 6000; Maximum 5470. Die Momentanbande stimmt also mit der Dauerbande  $\alpha$  in ihrem Maximum und ungefähr in der Begrenzung überein. Demnach gehört dieses momentane Maximum mit zur Erregung der  $\alpha$ -Bande.

Lenard und Klatt glaubten noch, daß eine Bande nur als Momentan- oder nur als Dauerbande unter ein und derselben Bedingung auftreten könne. Demnach hielten sie es für ausgeschlossen, daß eine Bande durch verschiedene Wellenlängen einmal als Dauerbande, ein andermal als Momentanbande erregt werden könnte. Nun hat A. Werner in einer Arbeit<sup>1)</sup> über quantitative Messungen der An- und Abklingung getrennter Phosphoreszenzbanden an dem Beispiel des Phosphors  $\text{SrZnF}$  gezeigt, daß der Leuchtvorgang sich aus einem Dauer- und einem Momentanprozeß zusammensetzt. Exakte Messungen beweisen die Richtigkeit der Behauptung, wenigstens für den speziellen Fall der  $\alpha$ -Bande von  $\text{SrZnF}$ . Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, daß es sich in diesem Falle um zwei verschiedene, äußerst benachbarte Banden handelt. Zu Ende seiner Arbeit behauptet Werner, es sei ihm gelungen, durch Erregung mit verschiedenen Wellenlängen den Dauer- vom Momentanprozeß zu trennen. Diese Behauptung kann ich jetzt bestätigen, indem nach meinen Beobachtungen dieselbe Bande durch die drei ersten Erregungsmaxima dauernd, durch das letzte momentan angeregt wird.

Die Erregung von  $\delta$  liegt bei 3400.

Die von  $\beta$  scheint bei 3600 zu liegen und von der  $\alpha$ -Erregung überlagert zu sein.

---

1) A. Werner, Ann. d. Phys. 24. p. 164 ff. 1907.

**BaBiK:**

Die Erregungsverteilung besteht aus drei Dauererregungsmaximen und einem ziemlich gleichmäßigen momentanen Leuchten:

1. 4600, kräftiges Maximum, etwa 600 Å. breit;
2. 3850, ziemlich starkes Maximum, etwa 400 Å. breit, unsymmetrisch;
3. sehr schwaches Maximum von 2600 bis etwa 3000.

Das Leuchten während der Belichtung ist stärker und etwas ausgedehnter als die dritte Erregung, von 2500 bis 3200.

Alle diese Erregungen schreibe ich der einen Bande  $\beta$  zu. Es liegt also hier nach meinen Beobachtungen derselbe Fall vor wie vorhin.

**BaCuLi:**

Die Dauererregungsverteilung zeigt drei Maxima, von denen zwei zusammenhängen:

1. 4510, stärkstes und breitetes Maximum;
2. 3690, ziemlich starkes, schmales Maximum;
3. 2750, scharfes, helles Maximum.

Außer dieser Dauererregung ist eine orangerote Momentanerregung vorhanden von 3550 bis 4200.

Die Hitzebande  $\beta_1$  wird zwischen 3500 und 4000, die Kältebande  $\beta_3$  bei 3300 erregt.

Auch hier gebe ich meine Beobachtungen und ihre Deutungen in Form von Tabellen wieder (vgl. Taf. V); jedoch greife ich nur einige charakteristische Fälle aus der großen Zahl von Beobachtungen heraus.

Vergleicht man die Tabellen und die Werte, die ich angegeben habe, mit denen von Lenard und Klatt, so erkennt man, daß die Beobachtungen sich im ganzen decken, daß dagegen in Einzelheiten sehr viele Unterschiede bestehen. Sehr deutlich trat bei meinen Untersuchungen hervor, daß die kräftige Dauerbande bei jedem Phosphor an drei getrennten Stellen des Spektrums erregt wurde. Lenard und Klatt geben meist nur zwei Erregungsstellen an, die sie aber stellenweise verschiedenen Banden zuschreiben. Diese aus drei Teilen bestehende Erregung der am stärksten hervortretenden Dauerbande konnte ich sehr genau feststellen und auch mit größter Sicherheit der zugehörigen Bande zuerteilen. Die Erregungs-

verteilung der anderen Banden, die meist nur sehr schwach hervortrat, war schwieriger zu finden und manchmal nicht mit Sicherheit anzugeben.

Manche Unterschiede in den Beobachtungen führe ich darauf zurück, daß Lenard und Klatt das Kohlespektrum zur Untersuchung der Erregungsverteilung angewandt haben, ich mich dagegen des Eisenspektrums bediente. Das Kohlespektrum zeigt auf schwachem, aber kontinuierlichem Hintergrunde die hellen Banden, und diese Banden bilden sich in der Erregungsverteilung des Phosphors ab. Das zeigt sich z. B. an der Erregungsverteilung von  $\text{SrZn}$ , welche Lenard und Klatt und im Anschluß an diese A. Werner<sup>1)</sup> und H. Gohdes<sup>2)</sup> angeben. Das unterste Maximum liegt, unbeeinflußt von Banden des Kohlebogens, ungefähr an der richtigen Stelle. Das mittlere ist dagegen durch die starke Cyanbande 3883 aus seiner richtigen Lage bei 3620 nach 3700 verschoben und reicht noch bis ungefähr 3900 hinauf. Das oberste Maximum bei 4240 ist verschoben nach 4400 und höher durch breite dort liegende Kohlebanden. Um die Wirkung der Kohlebanden genauer zu untersuchen, habe ich nach einer Methode, die ich nachher<sup>3)</sup> auseinandersetze, den  $\text{SrBiNa}$ -Phosphor dem Spektrum des Kohlebogens ausgesetzt und das von dem Phosphor daraufhin ausgesandte Licht photographiert. Es zeigte sich, daß an jeder Stelle, wo eine Bande im Spektrum des Kohlebogens lag, eine Schwärzung der Platte eintrat. Der Kohlebogen ist also zur Untersuchung der Erregungsverteilung nicht sehr geeignet.

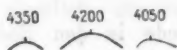
Wie schon gesagt, benutzte ich das Eisenspektrum. Im großen und ganzen ist die Helligkeit ziemlich regelmäßig über das Eisenspektrum verteilt. Daher kommt auch ein recht getreues Bild der Gesamterregung zustande. In Einzelheiten dagegen treten dadurch, daß das Eisenspektrum aus Linien besteht, Verzerrungen in den Abbildungen der Maxima ein.

1) A. Werner, Ann. d. Phys. 24. p. 167. 1907.

2) H. Gohdes, Inaug.-Diss.: Über die Abhängigkeit des Dauer- und Momentanprozesses einer getrennten Phosphoreszenzbande vom Metallgehalt und über die Erregungsverteilungen dieser beiden Prozesse. Kiel 1909.

3) Vgl. p. 717 ff.

So z. B. erschien das Maximum des CaBiNa-Phosphors bei 4200 in drei Teile zerlegt, wie die Zeichnung zeigt.



Durch Vergleich mit dem Eisenspektrum läßt sich aber mit ziemlicher Genauigkeit die Lage und Gestalt des Maximum angeben.

An Stellen, welche von Wichtigkeit sind, habe ich, wie ich nachher<sup>1)</sup> zeigen werde, die genaue Gestalt des Maximum mit Hilfe der Nernstlampe bestimmt.

Aus dem eben erwähnten Maximum der Erregung fiel mir auf, daß die Verteilung der drei Teilmaxima sich änderte bei Änderung der Temperatur. Bei Zimmertemperatur erschien das Maximum ziemlich regelmäßig dreigeteilt, das mittlere Maximum übertraf die anderen ein wenig an Ausdehnung und Helligkeit. Schon bei 60° konnte ich einen Unterschied bemerken: Das rechte Maximum wurde schwächer, als es vorhin gewesen war, während die zwei anderen ihre Intensität beibehielten. Bei 90° war der rechte Teil beinahe ganz verschwunden, der linke hatte sich etwas verstärkt, so daß das Maximum sich jetzt aus zwei ungefähr gleichen Teilen zusammensetzte.



Diese Erscheinung zeigte mir, daß die Erregungsverteilung nicht ganz unabhängig von der Temperatur ist, wie Lenard und Klatt noch annahmen, sondern daß sie durch die Temperatur beeinflusst wird. Der Einfluß der Temperatur geht dahin, daß die Maxima der Erregung bei Temperaturänderung verschoben werden, ohne daß eine Änderung der Intensität oder eine größere Lagenänderung mehrerer Erregungen einer Bande gegeneinander zu erkennen ist. Die Verschiebung ist nur gering und daher bei der Breite und Lichtschwäche der Erregungsmaxima kaum zu bemerken. In dem vorliegenden Falle, wo sich die Eisenlinien in der Erregungsverteilung abbildeten, war sie zu erkennen.

1) Vgl. p. 717 ff.



Auf die Verschiebung der Erregungsverteilung mit der Temperatur hin habe ich nun zwei Phosphore genauer untersucht. Ich entwarf von dem leuchtenden Nernstfaden ein Spektrum von großer Helligkeit, dessen sichtbarer Teil 14 cm betrug, und dessen ultraviolettem Licht ich die Phosphore aussetzte. Mit Hilfe einer Millimeterskala und eines verschiebbaren Zeigers wurde die Lage des am stärksten hervortretenden Maximums der beiden Phosphore bestimmt. Darauf wurden dieselben Messungen bei höheren Temperaturen vorgenommen. Die Erwärmung geschah der Einfachheit halber durch einen Bunsenbrenner. Die Temperatur konnte an einem miterwärmten Thermometer bis 150° angenähert bestimmt werden. Ich machte folgende Messungen:

Temperatur	Skalenteile	
	CaBiNa	SrBiNa
10°	27,9	28,8
	28,1	28,8
	28,0	28,9
50°	28,2	29,0
	28,1	28,9
	28,1	28,9
100°	28,2	29,0
	28,3	29,1
	28,2	29,1
150°	28,3	29,1
	28,4	29,1
	28,3	29,2
über 200°	28,3	ver- schwindend
	28,5	
	28,4	

Diesen Zahlen entsprechen ungefähr folgende Werte:

Temperatur	$\lambda_{\text{Max.}}$	
	CaBiNa	SrBiNa
10°	4200 Å.	4400 Å.
50°	4220	4420
100°	4240	4440
150°	4260	4460
über 200°	4280	—

Man erkennt deutlich, wie die beiden untersuchten Maxima bei Temperaturerhöhung sich von kürzeren nach längeren Wellenlängen verschieben. Die Größe der Verschiebung ist gegenüber der Breite des Maximum und der Ungenauigkeit in der Bestimmung gering; daher haben die angegebenen Zahlen nur qualitativen Wert. Die Beobachtungen wurden dadurch erschwert, daß bei den höheren Temperaturen in der Nähe andere Erregungsmaxima auftraten, doch glaube ich eine genaue Unterscheidung (durch Farbe und Länge des Nachleuchtens) getroffen zu haben.

Ob die Lage der Banden selbst vollkommen unabhängig ist von der Temperatur, wie Lenard und Klatt annehmen, konnte ich nicht mit Sicherheit entscheiden. Photographische Aufnahmen, wie ich sie bei gewöhnlicher Temperatur machte, ließen sich bei anderen Temperaturen wegen einer Anzahl von auftretenden Schwierigkeiten nicht anfertigen. Anzeichen für eine Verschiebung der Banden ergaben sich aus okularen Beobachtungen bei der Bande  $\alpha$ , von CaBiNa und der  $\beta$ -Bande von BaBiK, und zwar bei steigender Temperatur nach kürzeren Wellenlängen hin. Jedoch genügen diese Beobachtungen nicht, eine gesicherte Behauptung aufzustellen.

Im Zusammenhang mit dem bisher Besprochenen steht eine Arbeit von B. Walter über die Absorptionsspektren phosphoreszierender Stoffe.<sup>1)</sup> Durch eigene Versuche zeigt der Verfasser, daß den Phosphoren CaBiNa, SrBiNa, BaBiNa aus der Sammlung von Leppin & Masche eine recht kräftige Absorption für violettes Licht zukommt. Mit Hilfe der von Lenard und Klatt angegebenen Werte für die Erregungsverteilung führt er den Beweis, daß die Stellen stärkster Absorption übereinstimmen mit den Maxima der Erregung, und daß an Stellen geringster Absorption ein Minimum in der Erregungsverteilung liegt. Sehr deutlich tritt die Gesetzmäßigkeit zutage in einer von ihm gegebenen Tabelle:

bei	CaBi	SrBi	BaBi
maximale Absorption	415	430	450
„ Erregung	420	440	460
minimale Absorption	390	400	420
„ Erregung	385	395	420

1) B. Walter, Physik. Zeitschr. 1. p. 6ff. 1912.

Wenn auch durch diese Zahlen die Übereinstimmung von maximaler Absorption und Erregung und ebenso von minimaler Absorption und Erregung schlagend bewiesen ist, so scheint es doch nach dieser Tabelle, als ob die Stelle der maximalen Erregung bei einer etwas größeren Wellenlänge liege als diejenige der Absorption; und umgekehrt scheint es bei der minimalen Absorption und Erregung zu sein. Diese Andeutungen werden durch meine Beobachtungen bestätigt. Das zeigt folgende Tabelle:

	CaBiNa	SrBiNa	BaBiNa
maximale Absorption	415	430	450
„ Erregung	420	441	460
minimale Absorption	390	400	420
„ Erregung	380	390	415

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß die maximale Erregung etwa 100 Å. über der maximalen Absorption liegt, und daß das Minimum der Erregung etwa 100 Å. unter dem Minimum der Absorption gelegen ist. Nach den Resultaten der Walter'schen Arbeit müssen wir annehmen, und Andeutungen zeigen sich in den von ihm gegebenen Photographien, daß auch in der Nähe der anderen Erregungsmaxima Stellen maximaler Absorption vorhanden sind. Wenn auch dann das Maximum der Erregung über, das Minimum unter der entsprechenden Stelle der Absorption liegt und das Absorptionsband einigermaßen symmetrisch ist, so müssen die Erregungsmaxima eine unsymmetrische Gestalt aufweisen; und das ist in der Tat der Fall: Die mittleren Erregungen haben ihre Maxima nicht in der Mitte, sondern von da aus nach längeren Wellenlängen hin.

Ein weiterer Zusammenhang der Art, wie Walter ihn gefunden hat, zwischen Absorption und Erregung ergibt sich daraus, daß sich die Erregung mit steigender Temperatur nach längeren Wellenlängen hin verschiebt. Von der Absorption ist eine Veränderung der Lage nach größeren Wellenlängen hin mit wachsender Temperatur bekannt.<sup>1)</sup> Die Tat-

1) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie 3. p. 94 ff.

sache, daß also Absorption und Erregung sich beide in derselben Richtung verschieben, spricht von neuem für den von Walter aufgedeckten Zusammenhang mit allen Folgen, die er daran knüpft.

Aus der Tabelle, welche Walter gibt, kann man erkennen, wie sich das Hauptmaximum der Bi-Phosphore verschiebt, wenn als Erdalkalien nacheinander Ca, Sr, Ba im Phosphor auftreten. Nach meinen Messungen kann ich die Tabelle verbessern und erweitern; auch dann bleibt die Gesetzmäßigkeit bestehen.

	$d_1$	$d_2$	$d_3$
CaBiNa	2780	3400	4200
SrBiNa	2740	3600	4400
BaBiNa	2800	3850	4600
SrZnF	2800	3620	4240
BaCuLi	2750	3690	4510

Betrachten wir zunächst die drei Bi-Phosphore, so sehen wir, daß sich die drei Maxima von oben nach unten auf längere Wellenlängen zu verschieben. Die Verschiebung ist am größten und regelmäßigsten in den zwei letzten Vertikalreihen, am geringsten und undeutlichsten in der ersten. Es scheint mir, daß das erste Maximum sich viel weniger verschiebt als die anderen, und daß die Unregelmäßigkeit auf Ungenauigkeiten der Messungen zurückzuführen ist. Dehnen wir unsere Beobachtungen auf die zwei letzten Phosphore aus, bei denen natürlich keine solche Gesetzmäßigkeit zu erwarten ist, so finden wir etwas Ähnliches: Die Maxima der ersten Reihe liegen bei beiden Phosphoren wieder an ungefähr derselben Stelle wie bei den vorigen. Die anderen Maxima zeigen wieder große Differenzen, besonders die der letzten Reihe. Daraus ergibt sich also: Die Erregungmaxima kürzerer Wellenlänge wechseln bei Phosphoren mit verschiedenen Erdalkalien und Metallen wenig ihre Lage, die Erregungen von größerer Wellenlänge zeigen dagegen recht bedeutende Verschiebungen.

Von den obersten Dauerbanden der fünf Phosphore habe ich, wie vorhin auseinandergesetzt, photographische Aufnahmen

gemacht, die Anspruch auf sehr große Genauigkeit haben. Ich gebe hier die Resultate mit ihren berechneten wahrscheinlichen Fehlern:

Phosphor	$\lambda_{\text{Anf.}}$	$\lambda_{\text{Max.}}$	$\lambda_{\text{Ende}}$
CaBiNa	4240 $\pm$ 20	4545 $\pm$ 5	4895 $\pm$ 25
SrBiNa	4505 $\pm$ 30	4725 $\pm$ 5	5035 $\pm$ 30
SrZnF	5105 $\pm$ 35	5470 $\pm$ 5	6000 $\pm$ 30
BaBiK.	—	5475 $\pm$ 10	—
BaCuLi	5900 $\pm$ 100	6420 $\pm$ 25	6900 $\pm$ 50

Um das Stokessche Gesetz einmal genau auf seine Richtigkeit zu prüfen, habe ich versucht, mit gleicher Genauigkeit die diesen Banden am nächsten kommenden Maxima der zugehörigen Erregungsverteilung photographisch zu bestimmen.

Als Lichtquelle benutzte ich eine Nernstlampe, welche ein helles kontinuierliches und vom äußersten Rot bis etwa 3600 Å. herunter gleichmäßig starkes Spektrum liefert. Durch eine Glaslinse konzentrierte ich das Licht des leuchtenden

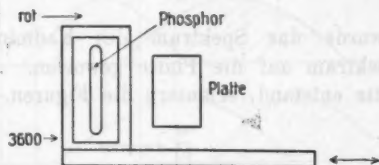


Fig. 1.

Fadens auf den Spalt. Das vom Spalt ausgehende Licht wurde durch eine Linse parallel gemacht und dann durch ein Rowlandsches Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius dispersiert. Die Länge des Spektrums betrug vom äußersten Rot bis zur Wellenlänge 3600 Å. 20 cm. Der Strahlengang war ganz lichtdicht eingebaut, das erzeugte Spektrum stand aufrecht. In einem Kasten, der durch einen langen senkrechten Schlitz das Spektrum eintreten ließ, wurde der Phosphor in einem Quarzrohr, das an einem horizontal verschiebbaren Schlitten angekittet war, der Einwirkung des Spektrums ausgesetzt. Der Schlitten wurde durch die schon vorhin erwähnte Maschine horizontal hin- und hergeschoben, und so

gelangte der Phosphor einen Moment nach der Belichtung vor eine photographische Platte, die das von ihm ausgesandte Licht aus direkter Nähe empfing (Entfernung im ganzen 0,5 mm).

Nach einer Belichtungszeit von insgesamt  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde, während welcher der Schlitten hin- und herging, wurde der Schlitten herausgeschoben und die Platte, die in einer drehbaren Kassette steckte, um eine genau senkrecht stehende Achse um  $180^\circ$  herumgedreht, sodaß jetzt die Platte dem Spektrum ausgesetzt werden konnte.

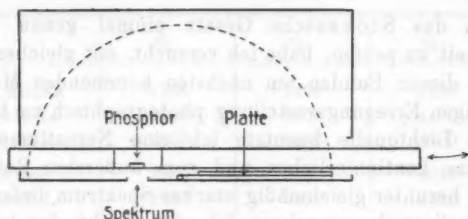


Fig. 2.

Jetzt wurde das Spektrum des Kadmiumfunken als Vergleichsspektrum auf die Platte geworfen. Wie das Bild auf der Platte entstand, erläutern die Figuren.

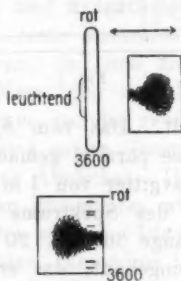


Fig. 8.

An der Stelle der kleinsten Geschwindigkeit des Röhrrchens vor der Platte entstand die stärkste und ausgedehnteste Schwärzung; wo die Geschwindigkeit größer war, wurde die Schwärzung schwächer und schmaler, sodaß sich das Maxi-

mum der Erregung auf der Platte durch größte Schwärzung und Ausdehnung von rechts nach links kenntlich machte. Von jedem Maximum machte ich mehrere Aufnahmen und maß jede mehrmals aus. Folgendes sind die Resultate:

Phosphor	$\lambda_{\text{Anf.}}$	$\lambda_{\text{Max.}}$	$\lambda_{\text{Ende}}$
CaBiNa	3971 $\pm$ 30	4201 $\pm$ 5	4418 $\pm$ 30
SrBiNa	4045 $\pm$ 30	4410 $\pm$ 5	4712 $\pm$ 30
SrZnF	4115 $\pm$ 30	4240 $\pm$ 10	4290 $\pm$ 30
BaBiK	—	4600 $\pm$ 20	—
BaCuLi	4110 $\pm$ 30	4510 $\pm$ 5	5000 $\pm$ 50

Vergleichen wir diese Tabelle mit der vorigen, so erkennen wir, daß Emissionsbande und zu ihr gehörende Erregung bei den ersten beiden Phosphoren weit ineinandergreifen, so wie es die folgenden Zeichnungen darstellen.

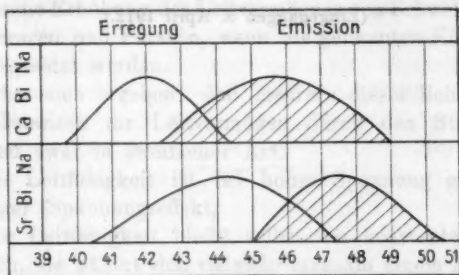


Fig. 4.

Dieses Ineingreifen von Erregung und Emission widerspricht der Stokesschen Regel. Nach dieser soll die Wellenlänge des erregten Lichtes größer sein als die des erregenden. Hier jedoch werden in dem Spektralbezirk, welcher der Erregung und der Emission angehört, kürzere Wellen durch längere erregt, vorausgesetzt natürlich, daß sowohl Erregung wie Emission über ihre ganze Länge einheitliches Verhalten zeigen. Letzteres ist hier der Fall. Denn es handelt sich nicht um einen Komplex von Banden und Erregungsmaximen, sondern, wie die Photographien, die Farbe, das An- und Abklingen zeigen, um eine einzige Bande und ein einziges



Maximum der Erregung. Aus den Untersuchungen von Lenard und Klatt aber wissen wir, daß durch jeden Teil der Erregungsverteilung die ganze Bande zum Leuchten angeregt wird. Es handelt sich hier um einen Grenzfall, bei dem das Stokessche Gesetz seine Gültigkeit verliert. Eine kleine Verbesserung seines Inhaltes würde es auch auf diesen Fall anwendbar machen: Das Maximum der Erregung hat kürzere Wellenlängen als das Maximum des erregten Lichtes. Sonst wird die Stokessche Regel, wie ein Blick auf die Tabelle (p. 717) lehrt, überall durch meine Versuche bestätigt.

Vorliegende Arbeit habe ich im Physikalischen Institut der Bonner Universität ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle dem Direktor des Instituts Hrn. Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Kayser für seine Anregung und seine Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

(Eingegangen 8. April 1912.)



Die beiden Kurven stellen die Intensität der Erregung und die Intensität des Lichtes dar. Die x-Achse ist mit der Wellenlänge in  $\mu$  beschriftet, die y-Achse mit der Intensität. Die Kurve für die Erregung (oben) hat ein Maximum bei ca. 30  $\mu$ , die Kurve für das Licht (unten) bei ca. 50  $\mu$ . Dies zeigt, dass das Maximum der Erregung zu kürzeren Wellenlängen liegt als das Maximum des erregten Lichtes, was mit der Stokesschen Regel übereinstimmt.

## 2. Der Spannungseffekt, eine allgemeine Eigenschaft der lichtempfindlichen Körper; von Chr. Ries.

Lichtempfindlich nenne ich hier in engerem Sinne diejenigen Körper, deren elektrische Leitfähigkeit unter dem Einflusse des Lichtes wächst; es handelt sich also hier lediglich um den inneren photoelektrischen Effekt. Die wichtigsten lichtelektrischen Substanzen und deren Eigenschaften habe ich vor 3 Jahren an anderer Stelle<sup>1)</sup> eingehend behandelt. Neu hinzu kommen als besonders beachtenswert die von Lenard und Saeland<sup>2)</sup> beobachteten Leitfähigkeitsänderungen bei den Erdalkaliphosphoren und die von Goldmann und Kalandyk<sup>3)</sup> nachgewiesene Erhöhung des Leitvermögens von Schwefel, Schellack, Anthracen und Paraffin, wenn die genannten Körper dem Lichte ausgesetzt werden.

Nun hat sich ergeben, daß mehrere dieser lichtempfindlichen Substanzen ihr Leitvermögen durch den Strom verbessern und zwar in zweifacher Art:

1. Die Leitfähigkeit ist bei hoher Spannung größer als bei niedriger (Spannungseffekt).
2. Die Leitfähigkeit bleibt selbst bei konstantem Strom nicht gleich, sie nähert sich vielmehr langsam einem Maximum (Dunkelträgheit).

Der Spannungseffekt am *Selen* wurde bereits von Adams<sup>4)</sup> beobachtet, aber erst von Luterbacher<sup>5)</sup>, der ihm den Namen gab, und dann von mir<sup>6)</sup> eingehender studiert.

1) Chr. Ries, „Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selen für die Elektrotechnik“, Harrwitz, Berlin 1908; „Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen“, Sammlung Wissen und Können 11. p. 208—239. Barth, Leipzig 1909.

2) P. Lenard u. S. Saeland, Ann. d. Phys. 28. p. 476. 1909.

3) A. Goldmann u. S. Kalandyk, Ann. d. Phys. 36. p. 589. 1911.

4) W. G. Adams, Proc. Roy. Soc. 33. p. 535. 1875.

5) J. Luterbacher, Ann. d. Phys. 33. p. 1392. 1910.

6) Chr. Ries, Programm des Theresiengymnasiums-München 1911. p. 44 ferner Ann. d. Phys. 36. p. 1055. 1911.

Am Antimonit fand zuerst Jaeger<sup>1)</sup> den Spannungseffekt; dagegen kam v. Martin<sup>2)</sup> zu einem negativen Resultat. Bei meinen letzten Versuchen<sup>3)</sup> konnte ich an allen untersuchten Antimonitkristallen den Spannungseffekt beobachten und konstatieren, daß sich der Spannungseffekt am Antimonit und Selen nur durch die Stärke unterscheidet. Die Dunkelträgheit konnte an beiden Körpern festgestellt werden.

Über die Lichtempfindlichkeit des Schwefels lagen lange Zeit ganz widersprechende Versuchsergebnisse vor. Bidwell<sup>4)</sup>, Charitonowsky<sup>5)</sup> und Monckmann<sup>6)</sup> fanden Zunahme der Leitfähigkeit bei Bestrahlung. Bidwell war jedoch der Ansicht, daß die Lichtempfindlichkeit keine Eigenschaft des Schwefels selbst, sondern in den Schwefelverbindungen mit dem Metall zu suchen sei. Auch von Threlfall, Brearley und Allen<sup>7)</sup> wurde der Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit des Schwefels bestritten. Wigand<sup>8)</sup> konnte am flüssigen Schwefel bei Bestrahlung keine Widerstandsänderung beobachten. Dagegen wurden in neuester Zeit von Bates<sup>9)</sup> sowie von Goldmann und Kalandyk<sup>10)</sup> durch elektrometrische Messungen deutliche Leitfähigkeitsverbesserungen am reinen Schwefel bei Bestrahlung endgültig festgestellt. Schwefel ist also lichtempfindlich. Nun hat aber Leick<sup>11)</sup> gefunden, daß der Widerstand einer 0,015 mm dicken Schwefelschicht beim Anwachsen der Spannung von 1 bis auf 65 Daniell im Verhältnis 3570/800 abnimmt. Aus Leicks Untersuchungen ergibt sich demnach offenbar das Auftreten des Spannungseffektes an einem neuen lichtempfindlichen Körper, dem Schwefel.

- 1) F. M. Jaeger, Zeitschr. f. Kristallographie 44. Heft 1.
- 2) H. v. Martin, Physik. Zeitschr. 12. p. 41. 1911.
- 3) Chr. Ries, Ann. d. Phys. 36. p. 1055. 1911.
- 4) S. Bidwell, Phil. Mag. 20. p. 178 u. 322. 1885.
- 5) P. Charitonowsky, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 18. p. 53. 1886.
- 6) J. Monckmann, Proc. Roy. Soc. Lond. 46. p. 136. 1889.
- 7) R. Threlfall, D. Brearley, B. Allen, Proc. Roy. Soc. Lond. 56. p. 32. 1894.
- 8) A. Wigand, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 10. p. 495. 1908.
- 9) W. Bates, Electrician 63. p. 907. 1909.
- 10) A. Goldmann u. S. Kalandyk, Ann. d. Phys. 36. p. 589. 1911.
- 11) W. Leick, Wied. Ann. 66. p. 1107. 1898.

Leick findet ferner, daß *Paraffin* ebenso wie Schwefel in dünnen Schichten ein besseres Leitungsvermögen zeigt als in dicken Schichten. Die Leitfähigkeit ist für Gleich- und Wechselstrom von der Stromintensität abhängig, und zwar nimmt sie mit wachsender Stromstärke zu. Diese Zunahme zeigt eine hysteresisähnliche Nachwirkung. Die untersuchten Schichten hatten eine Dicke von ca. 0,01 mm. Nach Bialobjeski<sup>1)</sup> findet für Paraffin Proportionalität zwischen Stromstärke und Spannung statt, nur bei hohen Spannungen gehorcht das Paraffin nicht mehr dem Ohmschen Gesetz. Seine Paraffinschichten waren aber stärker, nämlich 0,21 mm dick. Es scheint mir demnach der Spannungseffekt am Paraffin erwiesen zu sein. Was die Lichtempfindlichkeit von Paraffin betrifft, so konnten Goldmann und Kalandyk nur einen schwachen Effekt feststellen.

Während nun am Paraffin neben dem Spannungseffekt die Lichtempfindlichkeit nur schwach auftritt, sind beide Erscheinungen am Antimonit, Selen und Schwefel deutlich nachweisbar. Das gleichzeitige Auftreten der beiden Erscheinungen in einem Körper drängt uns unwillkürlich zwei Fragen auf.

1. Ist der Spannungseffekt eine allgemeine Eigenschaft der lichtempfindlichen Körper?
2. Ist der Spannungseffekt eine allgemeine Eigenschaft der Körper mit hohem Leitungswiderstand?

Um diese Fragen beantworten zu können, wurden zuerst andere lichtempfindliche Körper und zwar Schwefelsilber, Chlorsilber und Tellur auf den Spannungseffekt untersucht. Letzteres wurde deswegen mit ausgewählt, weil Tellur einen sehr geringen Widerstand besitzt. An allen drei Körpern konnte der Spannungseffekt beobachtet werden.

Zur Herstellung von *Schwefelsilberzellen* wurde eine Glasplatte, die auf einer Seite mit einer Silberschicht überzogen war, mit einem feinen Streifen Schwefelpulver versehen. Wurde die Platte langsam erwärmt, so verband sich der Schwefel mit dem Silber und die entstehende Schwefelsilberschicht trennte die Silberschicht in zwei Teile. Der Strom ging dann von

1) T. Bialobjeski, Le Radium 7. p. 48 u. 76. 1910.

dem einen Silberbelag durch das Schwefelsilber zur anderen Silberelektrode.

Die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers nimmt mit der Spannung erst langsam, dann rascher zu. Stellt man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Spannung graphisch dar, so erhält man eine Kurve, die in ihrem Verlauf denjenigen für das Selen und Antimonit gleicht. Was die Größe des Effektes betrifft, so ist Schwefelsilber zwischen Selen und Antimonit einzureihen. Die in Tab. 1 angegebenen Werte der Leitfähigkeit beziehen sich auf eine willkürliche Einheit.

Tabelle 1.

Spannung in Volt	Leitfähigkeit	
	1. Präparat	2. Präparat
2	102	92
4	103	
6	104,5	
10	107,5	102
20	117	
55	165	
110	291	337

Als an das erste Präparat nach der in der Tab. 1 angegebenen Versuchsreihe wieder 2 Volt angelegt wurden, betrug die Leitfähigkeit 122. Diese vergrößerte Leitfähigkeit nahm langsam ab. Auch die Dunkelträgheit war am Schwefelsilber deutlich zu beobachten. Der Lichteffect war groß, die Trägheit nach der Bestrahlung gering.

*Chlorsilberzellen* fertigte ich in der Weise, daß ich um eine Glasplatte zwei Silberdrähte parallel zueinander im Abstände von 1 mm wickelte, eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber darauf strich und das Präparat langsam erhitzte, bis nach Verdampfung der Flüssigkeit eine dünne Haut von Chlorsilber sich bildete. Der Spannungseffect an diesen Präparaten stimmte mit dem am Schwefelsilber im wesentlichen überein.

Zu den Versuchen mit *Tellur* wurden zwei Platindrähte stark erhitzt und mit den Enden einer Stange von Tellur in Berührung gebracht. Es schmolz ein kleiner Teil des Tellurs;

nach dem Erkalten hielten die Drähte gut. Der Widerstand einer Zelle betrug ca. 2 Ohm. Die Messungen wurden mittels Brückenschaltung vorgenommen. Da bei größeren Spannungen Erwärmung eintritt, wurden nur Spannungen von 0,001–0,5 Volt verwendet. Gleichwohl konnte der Spannungseffekt mit Sicherheit nachgewiesen werden. Läßt man durch eine Tellurzelle von bestimmtem Widerstand einen etwas stärkeren Strom und prüft den Widerstand wieder bei der niedrigeren Spannung, so zeigt sich derselbe geringer, also die Leitfähigkeit erhöht. Doch geht die Leitfähigkeit bald gegen den ursprünglichen Wert zurück.

So ist denn unter allen lichtempfindlichen Substanzen, die bis jetzt auf den Spannungseffekt untersucht wurden, keine einzige, die nicht neben der Lichtempfindlichkeit auch den Spannungseffekt zeigt.

Nun wurde ein Columbitkristall<sup>1)</sup> geprüft, der nach v. Martin keine Lichtempfindlichkeit, aber hohen Widerstand (spez. Widerstand ca.  $1 \cdot 10^8 \Omega$ ) besitzt. Trotz meines hochempfindlichen Galvanometers, das einen Strom von  $4,2 \cdot 10^{-10}$  Amp. noch anzeigt, konnte ich keine Lichtempfindlichkeit, auch bei entsprechender Isolation keinen Spannungseffekt bis 100 Volt feststellen.

Schließlich wurden noch mehrere Körper untersucht, an denen man Änderungen der Leitfähigkeit mit der Spannung beobachtet haben will.

Schulze-Berge<sup>2)</sup> und Leick<sup>3)</sup> legten ein dünnes Blatt Guttaperchapapier zwischen zwei Messingplatten und erwärmten es so weit, daß sich die Guttaperchaschicht fest an die Metallscheiben anlegte. Der Widerstand einer Zelle betrug ca. 90 S.E. Bei schwachen Strömen nahm das Leitvermögen etwas langsamer zu als bei größeren Intensitäten. Ich habe die Versuche wiederholt, um zu erfahren, ob Guttapercha auch lichtempfindlich ist. Dünnes Guttaperchapapier wurde zwischen zwei durchsichtigen Silberspiegeln oder Platinspiegeln eingeschmolzen. Der Widerstand zeigte sich aber in allen Fällen unmeßbar groß.

1) Denselben haben mir die Herren Prof. Dr. Groth und Dr. Grünling in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt.

2) Schulze-Berge, Verhandl. d. Phys. Ges. Berlin 18. Dez. 1885.

3) W. Leick, Wied. Ann. 66. p. 1107. 1898.

Nach Braun<sup>1)</sup> nimmt der Widerstand des Psilomelans mit wachsender Stromstärke ab. Dagegen fanden Dufet<sup>2)</sup> und Meyer<sup>3)</sup> den Widerstand unabhängig von der Stromstärke. Zu letzterem Resultat bin auch ich gekommen; ich konnte an einem zugeschliffenen Psilomelanstück, das zwischen zwei Metallblechen befestigt war, weder Spannungseffekt noch Lichtempfindlichkeit beobachten.

Braun fand ferner in mehreren Fällen an Schwefelmetallen eine Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke. Bellati und Lussana<sup>4)</sup> beobachteten ein ähnliches Verhalten an Eisenkieskristallen.

Auf Beobachtungen an flüssigen Dielektrisis soll hier nicht eingegangen werden.

Die Verschiedenheit der Versuchsergebnisse bezüglich der Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke scheint mir in der Natur der Versuchsobjekte begründet zu sein. Auf die anomalen Erscheinungen beim Spannungseffekt soll hier nicht eingegangen werden, da sie wohl in der Hauptsache auf äußere Einflüsse zurückzuführen sind.

Auf Grund meiner Versuche komme ich zu dem Schlusse: Die lichtempfindlichen Körper zeigen auch den Spannungseffekt. Dieser Satz scheint mir indes nicht direkt umkehrbar, insbesondere in bezug auf Körper mit recht geringem Widerstand, an denen ein Lichteinfluß auf das Leitvermögen nur schwer festzustellen ist.

Welche Beziehung besteht nun zwischen Lichtempfindlichkeit und Spannungseffekt? Versuche in dieser Richtung wurden insbesondere an Schwefelsilber und Selen angestellt. Bei der in Tab. 1 angegebenen zweiten Schwefelsilberzelle stieg die Leitfähigkeit für mittlere Beleuchtung bei 2 Volt um 109 Proz., bei 110 Volt dagegen unter den gleichen Bedingungen nur um 73 Proz. Ähnliches gilt für die andere Zelle. Unter mehreren Schwefelsilberzellen habe ich zwei gefunden, die bei 110 Volt eine ca. 50 mal so große Leitfähigkeit besaßen

1) F. Braun, Pogg. Ann. 153. p. 556. 1873; Wied. Ann. 1. p. 95. 1877; 4. p. 476. 1878; 19. p. 340. 1883.

2) M. H. Dufet, Compt. rend. 81. p. 629. 1875.

3) H. Meyer, Diss. Göttingen 1880; Wied. Ann. 19. p. 70. 1883.

4) M. C. Bellati u. S. Lussana, Atti R. Ist. Ven. 6. 1888.



als bei 2 Volt. Bei Belichtung erwiesen sich die Zellen bei 2 Volt Spannung recht gut lichtempfindlich, während sie bei 110 Volt kaum mehr reagierten. Die Lichtempfindlichkeit des Schwefelsilbers nimmt demnach bei Vergrößerung der Spannung ab.

Diese Versuche wurden dann an Selenzellen, die einen hohen Spannungseffekt zeigten, wiederholt. Daß das Versuchsergebnis das gleiche sein werde, war mir von vornherein nicht zweifelhaft, nachdem ich bereits früher (Programm p. 45) an einer Selenzelle mit sehr hohem Spannungseffekt bei 0,4 Volt eine höhere Lichtempfindlichkeit feststellen konnte als bei 4 Volt. Es wurde immer, wie es aus Tab. 2 und 3 ersichtlich ist, die Leitfähigkeit und Lichtempfindlichkeit für 2 Volt, dann für 110 Volt und schließlich wieder für 2 Volt gemessen. Damit die nachfolgenden Messungen möglichst wenig beeinflußt wurden, erfolgte nur schwache Belichtung. Zwischen je zwei Messungen lag eine Pause von 3 Min.

Tabelle 2.

Spannung in Volt	Leitfähig- keit	Lichtempfind- lichkeit
2	70	190 %
110	111	113 %
2	82	132 %

Tabelle 3.

Spannung in Volt	Leitfähig- keit	Lichtempfind- lichkeit
2	72	270 %
110	110	230 %
2	85	230 %

Die in den Tab. 2 und 3 angegebenen Versuchsergebnisse wurden mit zwei verschiedenen Zellen gewonnen. Es ergibt sich aus den Versuchen: die Lichtempfindlichkeit der Selenzellen nimmt wie bei den Schwefelsilberzellen mit Vergrößerung der Spannung ab; bei nachfolgender Anwendung einer

geringeren Spannung ist noch ein wesentlicher Empfindlichkeitsverlust vorhanden. Letzterer wurde übrigens auch bei den Schwefelsilberzellen beobachtet, aber nicht genau gemessen.

Zu den vorstehenden Versuchen wurden, wie oben schon angegeben, Selenzellen mit hohem Spannungseffekt verwendet. An Zellen, welche nur schwachen Spannungseffekt gaben, ließen sich durchweg nur geringere Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit bei Variieren der Spannung finden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Änderungen der Spannung und der Lichtintensität in gleichem Sinne auf die Leitfähigkeit lichtempfindlicher Körper wirken. Legt man eine Zeitlang eine höhere Spannung an, so wird für jede tiefere Spannung die Leitfähigkeit vorübergehend erhöht sein; auch nach jeder Lichtintensitätssteigerung zeigt sich für eine geringere Lichtstärke die Leitfähigkeit vorübergehend erhöht. Ferner ist nach vorheriger Anwendung einer höheren Spannung die Lichtempfindlichkeit für jede niedrigere Spannung vorübergehend vermindert; ebenso tritt ein vorübergehender Empfindlichkeitsverlust für jede Lichtintensität ein, wenn der lichtempfindliche Stoff kurz vorher Licht von größerer Intensität ausgesetzt wurde. Hier spielen die Trägheitserscheinungen eine große Rolle.

Fassen wir die gefundenen Resultate zusammen, so scheint mir folgendes allgemein zu gelten:

- a) Die lichtempfindlichen Körper zeigen auch den Spannungseffekt.
- b) Die Lichtempfindlichkeit nimmt mit Vergrößerung der Spannung ab und dieser Verlust bleibt auch bei nachheriger Anlegung einer kleineren Spannung zum Teil noch bestehen.
- c) Die Abnahme der Lichtempfindlichkeit mit Vergrößerung der Spannung ist in denjenigen Körpern am größten, die den Spannungseffekt am deutlichsten zeigen.
- d) Intensitätsänderungen des Lichtes und der Spannung haben dieselben Wirkungen.
- e) Lichtempfindlichkeit und Spannungseffekt zeigen dieselben Trägheitserscheinungen.

Demnach besteht ein inniger Zusammenhang zwischen Spannungseffekt und Lichtempfindlichkeit, der uns einen Einblick in das Wesen dieser zwei Erscheinungen gestattet. Nach

den neueren Anschauungen über die Leitfähigkeit der Körper findet bei dem Stromdurchgang eine Bewegung von Elektronen durch den Leiter statt. Wenn nun die Leitfähigkeit in den lichtempfindlichen Körpern bei Durchgang eines stärkeren Stromes wächst, so findet eben eine Elektronenauslösung bei Zunahme der Stromstärke statt. Ich habe schon in meiner letzten Arbeit<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß es sich bei dem Spannungseffekt nicht um Polarisation oder Erwärmung irgend welcher Art handelt, sondern um eine Leitfähigkeitsänderung des Selen selbst, die durch den Elektronentransport hervorgerufen wird. Da nun, wie aus dieser Arbeit hervorgeht, ein inniger Zusammenhang zwischen Spannungseffekt und Lichtempfindlichkeit besteht, müssen doch auch die Leitfähigkeitsänderungen bei Belichtung lichtempfindlicher Körper auf elektronischen Vorgängen beruhen. Haben Intensitätsänderungen des Lichtes und der Stromstärke dieselben Wirkungen, so wird wohl auch die Ursache dieser Erscheinungen dieselbe sein. Damit erhält die von mir in dem genannten Programm aufgestellte Theorie der Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selen, nach welcher die Leitfähigkeitsvergrößerung des Selen bei Bestrahlung ein elektronischer Vorgang ist, wiederum eine mächtige Stütze. Diese Theorie läßt sich unmittelbar auf alle lichtempfindlichen Körper übertragen und gestattet, alle Erscheinungen in einfacher Weise zu erklären, wobei ich auf das Programm verweise. Auch die in der vorliegenden Arbeit neu gewonnenen Beziehungen zwischen Spannung und Lichtempfindlichkeit ergeben sich aus der elektronischen Auffassung des Spannungseffektes und der Lichtempfindlichkeit als ganz selbstverständlich. Beim Übergang zu einer größeren Stromstärke wird eine Anzahl derjenigen Elektronen, deren Auslösung sonst durch das Licht erfolgt wäre, bereits durch den Strom ausgelöst; die Lichtwirkung wird also schwächer ausfallen. Außerdem ist nun auch die Zahl der im Leiter freien Elektronen größer, so daß die durch Bestrahlung noch frei gemachten nur mehr geringeren Einfluß haben. Geht man wieder zu einer kleineren Stromstärke über, so tritt derselbe Fall ein, den wir sonst beim Übergang von Belichtung zur Abdunkelung beobachten

1) Chr. Ries, Ann. d. Phys. 36. p. 1061. 1911.

Annalen der Physik. IV. Folge. 38.

und als Trägheit bezeichnen. Die Leitfähigkeit kehrt nicht sofort auf ihren ursprünglichen Wert zurück. Die ausgelösten Elektronen haben sich zum Teil noch nicht an Atome angegliedert, weshalb die Leitfähigkeit noch erhöht ist, und bei sofort erfolgnder Belichtung steht nur eine geringere Anzahl leicht abtrennbarer Elektronen zur Verfügung. Dagegen wird bei denjenigen lichtempfindlichen Körpern, in denen bei Vergrößerung der Spannung möglichst wenig Elektronen freigemacht werden, das Licht eine um so größere Zahl von Elektronen auslösen können.

München, 11. April 1912.

(Eingegangen 14. April 1912.)

### 3. Zur Elektronentheorie der Dispersion und Absorption der Metalle; von D. Enskog.

#### I. Einleitung.

Die Durchführung der kinetischen Theorien hat anerkanntermaßen bedeutende Schwierigkeiten zu überwinden, die zum Teil in der Weitläufigkeit der Rechnungen und zum Teil in der Unzulänglichkeit der zu Gebote stehenden mathematischen Hilfsmittel wurzeln. Unter gewissen beschränkenden Annahmen können sie indessen mit relativ einfachen Operationen zu einem ersten Abschluß gebracht werden. Ein bekanntes Beispiel ist Maxwells zweite Gastheorie, ein anderes H. A. Lorentz' Elektronentheorie der Metalle. Den vereinfachten Rechnungen entsprechen vereinfachte Resultate, die in einigen Fällen auch qualitativ von der Wirklichkeit abweichen. Die große Bedeutung, die diese Theorien schon durch ihre Einfachheit haben, ist jedoch ohne weiteres klar, auch wenn man im Besitz einer allgemeineren, der Wirklichkeit näher kommenden wäre.

Die erste mit befriedigender Strenge durchgeführte Elektronentheorie der Metalle ist die von H. A. Lorentz.<sup>1)</sup> Er wendet die von Maxwell und Boltzmann entwickelten statistischen Methoden auf stationäre Zustände an. Die Gültigkeit der Theorie wird durch die Annahmen beschränkt, daß die Elektronen und die Metallmoleküle einander wie vollkommen elastische Kugeln abstoßen, daß es gestattet sei, von den Wechselwirkungen der Elektronen abzusehen, und daß man die Masse eines Metallmoleküls so groß gegen die eines Elek-

1) H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. 7. p. 684. 1905; The Theory of Electrons p. 266—273. Leipzig 1909.

trons ansehen kann, daß die Geschwindigkeit der Elektronen zu vernachlässigen sei.

Spätere Verfasser haben — mit Ausgangspunkt in Lorentz' Theorie oder sonst — die Elektronentheorie weiter entwickelt. So haben J. J. Thomson, J. H. Jeans und H. A. Wilson die elektrische Stromstärke bei nach einer Sinusfunktion oszillierenden Feldstärke berechnet. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind zum Teil unrichtig. Sie sind korrigiert von Ishiwara<sup>1)</sup> und Bohr.<sup>2)</sup> Ishiwaras Abhandlung enthält eine ausführliche Besprechung u. a. der von H. A. Wilson angewandten Methoden, und in der von Bohr findet sich eine sehr reichhaltige und wertvolle Diskussion der auf dem Gebiete erschienenen Arbeiten.

Ishiwara steht auf dem Boden der Lorentzschen Grundannahmen. Bohr verallgemeinert die Theorie insofern, als er ein beliebiges Wechselwirkungsgesetz zuläßt, die Geschwindigkeit der Metallmoleküle nicht von vornherein gleich Null setzt, und die Wechselwirkungen der Elektronen, von denen auch keine speziellen Voraussetzungen gemacht sind, in Betrachtung zieht. Die Metallmoleküle müssen jedoch die Voraussetzung erfüllen, daß ihre „Eigenschaften im Mittel in allen Richtungen gleich sind“, auch wenn äußere Kräfte wirken. Das bedeutet z. B., daß ihre Geschwindigkeitsverteilung eine völlig symmetrische ist, was eine nicht kleine Beschränkung der Allgemeinheit heißt. Die Beschränkung scheint freilich hier nicht unzulässig zu sein, wie auch nicht die Lorentzsche, daß man von ihren Geschwindigkeiten ganz absehen kann. Andererseits werden unter gewissen Bedingungen die Bohrschen Voraussetzungen auch von den Kräften erfüllt, die zwischen einem bewegten Elektron und einem Dipol oder einem kleinen Magneten wirken, obgleich diese Kräfte ja nicht zentral sind. — Bohr erhält als Grundgleichung eine Integralgleichung, die sich in verschiedenen Fällen nach Fredholms und anderen Methoden behandeln läßt. Die allgemeinen Resul-

1) Jun Ishiwara, Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. (2) 6. p. 56 bis 65. 1911.

2) Niels Bohr, Studie over Metallernes El. theorie (Diss.) Kopenhagen 1911.

tate enthalten gewisse, nicht analytisch formulierte Funktionen, die in einigen bestimmten Fällen berechnet sind. In anderen können aus ihr qualitative Schlüsse gezogen werden.

Die Theorie der metallischen Dispersion ist nicht viel bearbeitet. Drude<sup>1)</sup> hat Formeln für Absorptionsindex und Brechungsindex aus einer von ihm abgeleiteten Differentialgleichung zwischen Stromdichte und Feldstärke abgeleitet. Die Gleichung ist durch rohe Mittelwertbildung erhalten, und wie ihre Folgerungen nur in dem speziellen Falle richtig, daß die Moleküle und Elektronen einander verkehrt nach der fünften Potenz der Entfernung abstoßen oder anziehen. In diesem Falle haben aber auch nicht die Wechselwirkungen der Elektronen oder der Metallmoleküle oder die Geschwindigkeiten der letzteren irgend eine Einwirkung auf ihre Richtigkeit; das folgt aus Maxwells Grundgleichungen der Diffusion.

In dieser Arbeit wird eine Integralgleichung zwischen Stromdichte und Feldstärke abgeleitet, die bei beliebig rasch veränderlicher Feldstärke gilt (die man als konstant während eines Zusammenstoßes ansehen kann). Als spezieller Fall ergibt sich für eine nach einer Sinusfunktion oszillierende Feldstärke ein Ausdruck, der in den betreffenden Fällen mit denen von Bohr und von Ishiwara gleichbedeutend ist. Die Maxwellschen Grundgleichungen der Elektrodynamik werden herangezogen und liefern Formeln für die Abhängigkeit der Brechungs- und Absorptionsindizes von der Wellenlänge und der Eigenschaften der Metallmoleküle und Elektronen, welche Formeln mit den Beobachtungen verglichen werden. Die Resultate werden mit Benutzung relativ elementarer Operationen direkt aus den bekannten von Maxwell und Boltzmann abgeleiteten Formeln der kinetischen Gastheorie abgeleitet. Es ergeben sich in dieser Weise u. a. auch die quantitativen Resultate, die Bohr in bezug auf Elektrizitäts- und Wärmeleitung erhalten hat. Der Ausgangspunkt ist weniger allgemein als der Bohrs, er umfaßt jedoch alle Fälle, wo dieser seine Berechnungen zu Ende geführt hat. Wir wollen die Voraussetzungen in der Folge sogleich näher angeben.

---

1) P. Drude, *Physik. Zeitschr.* 2. p. 161—165. 1900; *Lehrb. d. Optik* p. 365—368. Leipzig 1900.



## II. Entwicklung allgemeiner Grundformeln für stationäre und nichtstationäre Vorgänge.

### 1. Voraussetzungen und Hilfssätze aus der kinetischen Gastheorie.

Es sei das Metall aus zwei Molekulgattungen zusammengesetzt, den Elektronen und den Metallmolekülen. Sie sollen, wenn sie sich nahe kommen, aufeinander längs ihrer Verbindungslinie Anziehungs- oder Abstoßungskräfte ausüben, die nur von dem gegenseitigen Abstand abhängen. Ihre gegenseitigen Abstände werden im Mittel so groß angenommen, daß man erstens von der Zeit, während welcher ein Molekül merklichen Kraftwirkungen von einem anderen unterliegt, und zweitens von den Fällen, wo drei oder mehrere Moleküle in Wechselwirkung treten, absehen kann. Diese Annahme ist freilich in der Elektronentheorie bedenklich, aber es ist bis jetzt nicht mit Erfolg versucht worden, die Theorie von ihr loszumachen.

Die Lage der Moleküle beziehen wir auf ein rechtwinkliges Rechtssystem. In einem anderen ebensolchen Koordinatensystem denken wir uns von Origo aus die Geschwindigkeitsvektoren der Moleküle aufgetragen. Die Endpunkte dieser Vektoren nennen wir die Geschwindigkeitspunkte der betreffenden Moleküle. Die Koordinaten eines Geschwindigkeitspunktes sind mit den Geschwindigkeitskomponenten des Moleküles identisch.

Im ersten Koordinatensystem sei ein Element  $do$  abgegrenzt und es seien  $x, y, z$  die Koordinaten eines zu diesem Element gehörigen Punktes. Im Geschwindigkeitsraume sei  $d\omega$  ein Element mit den Koordinaten  $\xi, \eta, \zeta$ . Wir betrachten die Elektronen, die sich zu einer bestimmten Zeit  $t$  in  $do$ , während deren Geschwindigkeitspunkte sich in  $d\omega$  befinden. Ihre Anzahl, die wir als sehr groß voraussetzen, sei gleich

$$f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) d\omega do = f d\omega do.$$

Die Zahl der Metallmoleküle, die zu  $do$  und  $d\omega$  gehören, sei

$$F(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) d\omega do = F d\omega do.$$

Anstatt  $f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, x, y, z, t)$  schreiben wir auch  $f_1$ , anstatt  $f(\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, x, y, z, t)$ :  $f'_1$  usw. Auf die Elektronen sollen

außer den Wechselwirkungen mit anderen Molekülen auch äußere Kräfte wirken, die für alle betrachteten Elektronen gleich sind. Sie können zum Teil von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  unabhängig sein; die Komponenten dieser Kräfte, auf die Masseneinheit bezogen, nennen wir  $X$ ,  $Y$  und  $Z$ . Außerdem werden auch magnetische Kräfte zugelassen.

Wir betrachten ein Elektron, das mit einem Metallmolekül zusammenstößt. Die Geschwindigkeitskomponenten des ersteren seien vor dem Stoße  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  und nach dem Stoße  $\xi'$ ,  $\eta'$ ,  $\zeta'$ , die des Metallmoleküls bzw.  $\xi_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\zeta_1$  und  $\xi_1'$ ,  $\eta_1'$ ,  $\zeta_1'$ . Durch das Metallmolekül sei eine Ebene gelegt, die zur relativen Geschwindigkeit  $g$  des Elektrons gegen das Metallmolekül vor dem Stoße senkrecht ist. Verlängert man die relative Bahn, die das Elektron vor dem Stoße beschreibt, geradlinig weiter, so wird sie die genannte Ebene in einem Punkte treffen, dessen Abstand vom Mittelpunkt des Metallmoleküls gleich  $b$  sei. Man denkt sich diesen Punkt durch eine gerade Linie mit dem Mittelpunkt des Moleküls verbunden. Um den Stoß vollständig zu bestimmen, braucht man nur noch das Azimut  $\epsilon$  der Verbindungslinie, von irgendeiner Nullrichtung aus gerechnet, anzugeben. Als Nullrichtung wählen wir die Schnittlinie zwischen der genannten Ebene und einer anderen Ebene, die durch den Mittelpunkt des Metallmoleküls parallel der Relativgeschwindigkeit und der  $X$ -Achse gelegt wird.

Es seien  $H_x$ ,  $H_y$ ,  $H_z$  die Komponenten der magnetischen Feldstärke,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $e'$  die Ladung und  $m$  die Masse eines Elektrons. Die  $X$ -Komponente der magnetischen Kraft pro Masseneinheit auf ein Elektron ist dann

$$\frac{e'}{c m} (\eta H_z - \zeta H_y),$$

und die anderen Komponenten ergeben sich durch zyklische Vertauschung.

Die obigen Voraussetzungen erlauben uns die Resultate der kinetischen Gastheorie anzuwenden. Wir fügen noch die beschränkenden Annahmen hinzu, daß man die Wechselwirkungen der Elektronen und die Geschwindigkeiten der Metallmoleküle vernachlässigen darf. Die erste dieser Beschränkungen muß man als einen entschiedenen Mangel der Theorie bezeichnen.

Wie in der kinetischen Gastheorie bewiesen wird, muß jetzt die Funktion  $f$  der folgenden Differentialgleichung genügen:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \dots + \left[ X + \frac{e'}{em} (\eta H_z - \zeta H_y) \right] \frac{\partial f}{\partial \xi} + \dots \\ = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (f' F_1' - f F_1) g b d\omega_1 db d\varepsilon. \end{aligned} \right.$$

Durch die Punkte sind jedesmal zwei Glieder angedeutet, die aus dem zunächst vorhergehenden durch zyklische Vertauschung der Koordinaten und Komponenten gebildet werden können.

Das erste Glied der linken Seite gibt den ganzen Zuwachs von  $f$  pro Zeiteinheit an; die drei nächsten, mit negativem Vorzeichen, den Zuwachs durch die Wanderung der Elektronen im Raume, die drei letzten, ebenfalls mit negativem Vorzeichen versehen, denjenigen durch die Wanderung ihrer Geschwindigkeitspunkte im Geschwindigkeitsraume. Die rechte Seite stellt den Zuwachs durch die Zusammenstöße der Elektronen mit den Metallmolekülen dar.

Der Kürze halber bezeichnen wir die Differentialoperation der linken Seite symbolisch mit  $D$  und das Integral der rechten mit  $a$ . Die Gleichung nimmt dann die Form an:

$$(1a) \quad Df = a.$$

Wir bezeichnen ferner mit  $N_1$  die Zahl der Metallmoleküle pro Volumeneinheit und mit  $r$  die absolute Geschwindigkeit der Elektronen, die zu  $d\omega$  gehören. Es ist dann

$$r = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}.$$

In  $a$  kann man den obigen Voraussetzungen zufolge  $g$  mit  $r$  und

$$\int F_1 d\omega_1 = \int F_1' d\omega_1$$

mit  $N_1$  vertauschen. Es ist mithin:

$$(2) \quad a = N_1 r \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (f' - f) b db d\varepsilon.$$

1) L. Boltzmann, Wien. Ber. (2) 66. p. 324. 1872; Gastheorie I. p. 114. Boltzmann setzt voraus, daß die äußeren Kräfte nur von  $x, y, z$  und  $t$  abhängen, aber man erkennt ohne weiteres, daß die Gleichung bestehen bleibt, wenn nur die Kräfte gleich sind für alle Elektronen, die sowohl zu  $d\omega$  als zu  $d\omega_1$  gehören. Vgl. auch R. Gans, Ann. d. Phys. 20. p. 293. 1906.

Im Falle des Gleichgewichts hat  $f$  die Form:

$$(3) \quad f = f_0 = A e^{-\lambda r^2},$$

wo  $A$  und  $h$  von  $\xi$ ,  $\eta$  und  $\zeta$  unabhängig sind. Es ist ferner bekanntlich:

$$(4) \quad h = \frac{3m}{4\alpha T},$$

$$(5) \quad A = N \left( \frac{h}{\pi} \right)^{3/2} = N \left( \frac{3m}{4\pi\alpha T} \right)^{3/2},$$

wo  $T$  die absolute Temperatur und  $\alpha$  die Bewegungsenergie eines Elektrons bei der absoluten Temperatur  $1^\circ$  bedeutet. Ist  $p$  der Druck der Elektronen senkrecht gegen eine Fläche, so gilt:

$$(6) \quad p = \frac{2}{3} N \alpha T = \frac{Nm}{2h}.$$

Aus (5) und (6) findet man:

$$(5a) \quad A = \frac{3}{2\alpha} \left( \frac{3m}{4\pi\alpha} \right)^{3/2} \cdot p T^{-3/2}.$$

In der kinetischen Gastheorie wird ferner bewiesen, daß

$$\xi' = \xi + \frac{m_1}{m + m_1} [2(\xi_1 - \xi) \cos^2 \vartheta + \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2} \sin 2\vartheta \cos \varepsilon]. \quad 1)$$

$m_1$  ist die Masse eines Metallmoleküls,  $\pi - 2\vartheta$  die Richtungsveränderung der Relativgeschwindigkeit bei dem Stoß.  $\vartheta$  kann als Funktion von  $b$  und  $g$  bestimmt werden. In unserem Falle verschwindet  $m$  gegen  $m_1$ ;  $\xi_1 = 0$  und  $g = r$ . Die Gleichung nimmt folglich die Form an:

$$(7) \quad \xi' = \xi - 2\xi \cos^2 \vartheta + 2\sqrt{r^2 - \xi^2} \cos \vartheta \sin \vartheta \cos \varepsilon.$$

Durch Integration ergibt sich daraus unmittelbar:

$$(8) \quad \int_0^{2\pi} (\xi' - \xi) d\varepsilon = -4\pi \cos^2 \vartheta \cdot \xi.$$

Durch Erhebung von (7) ins Quadrat und darauffolgende Integration nach  $\varepsilon$  ergibt sich

$$(9) \quad \int_0^{2\pi} (\xi'^2 - \xi^2) d\varepsilon = 4\pi (r^2 - 3\xi^2) \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta.$$

1) L. Boltzmann, Gastheorie I. p. 159.

und daraus durch die einer Drehung des Koordinatensystems um die  $z$ -Achse entsprechende Koordinatentransformation<sup>1)</sup>:

$$(10) \quad \int_0^{2\pi} (\xi' \eta' - \xi \eta) d\epsilon = -12\pi \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \cdot \xi \eta.$$

## 2. Ermittlung der Funktion $f$ .

Beim Gleichgewicht ist, wie gesagt,  $f$  gleich  $f_0$  (3). Wir nehmen an, daß sie auch sonst angenähert durch  $f_0$  dargestellt werden kann.  $A$  und  $h$  seien Funktionen von  $x, y, z$  und  $t$ .

Um einen genaueren Ausdruck abzuleiten, machen wir den Ansatz

$$(11) \quad f = f_0 [1 + \xi \cdot \varphi_x(r) + \dots + \xi^2 \cdot \psi_{xx}(r) + \dots + \xi \eta \cdot \psi_{xy}(r) + \dots]$$

und suchen die unbekannten Funktionen  $\varphi$  und  $\psi$  so zu bestimmen, daß (1) befriedigt wird. Bei der Einsetzung in (1) wollen wir nur Glieder der ersten Größenordnung beibehalten.

Es sind, wie gesagt, die späteren Glieder innerhalb der Parenthese von (11) klein gegen dem ersten. Wir nehmen ferner an, daß man bei der Bildung der linken Seite von (1) die Differentialquotienten der Glieder mit  $\varphi$  in bezug auf  $\xi, \eta$  und  $\zeta$ , und daß man alle Differentialquotienten der Glieder mit  $\psi$  vernachlässigen darf. Es wird mithin

$$\frac{1}{f_0} Df = \frac{1}{f_0} Df_0 + \xi \frac{\partial \varphi_x}{\partial t} + \dots + \xi^2 \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} + \dots + \xi \eta \left[ \frac{\partial \varphi_y}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial y} \right] + \dots$$

Nach (3), (4) und (5a) folgt

$$\frac{1}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial t} - r^2 \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{hr^2}{T} \frac{\partial T}{\partial t},$$

$$\frac{1}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{hr^2}{T} \frac{\partial T}{\partial x},$$

$$\frac{1}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial \xi} = -2h\xi \text{ usw.}$$

Wir erhalten folglich

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{f_0} Df &= \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{hr^2}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \\ &+ \xi \left[ \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} - 2hX - \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{hr^2}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial t} \right] + \dots \\ &+ \xi^2 \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} + \dots + \xi \eta \left[ \frac{\partial \varphi_y}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial y} \right]. \end{aligned} \right.$$

1) L. Boltzmann, l. c. p. 164.

Es folgt ferner aus (2) und (11):

$$a = N_1 r \left[ \varphi_z(r) \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (\xi' - \xi) b db d\epsilon + \dots \right. \\
+ \psi_{xz}(r) \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (\xi'^2 - \xi^2) b db d\epsilon + \dots \\
\left. + \psi_{xy}(r) \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (\xi' \eta' - \xi \eta) b db d\epsilon + \dots \right].$$

Setzt man

$$(13) \quad \begin{cases} 4\pi N_1 r \int_0^{\infty} \cos^2 \vartheta b db = \Theta_1(r, N_1), \\ 12\pi N_1 r \int_0^{\infty} \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta b db = \Theta_2(r, N_1), \end{cases}$$

so ergibt sich mithin nach (8), (9), (10):

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{1}{f_0} a = -\xi \cdot \Theta_1 \cdot \varphi_x - \dots - \left( \xi^2 - \frac{r^2}{3} \right) \Theta_2 \cdot \psi_{xz} - \dots \\ - \xi \eta \cdot \Theta_2 \cdot \psi_{xy} - \dots \end{cases}$$

Durch Gleichsetzung der Koeffizienten von  $\xi$ ,  $\xi^2$  usw. in (12) und (14) erhält man:

$$(15) \quad \frac{\partial \varphi_x}{\partial t} + \Theta_1 \cdot \varphi_x = 2hX - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{T} \left( \frac{5}{2} - hr^2 \right) \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (3 \text{ Gl.}),$$

$$(16) \quad 2\psi_{xz} - \psi_{yy} - \psi_{zz} = -\frac{3}{\Theta_2} \left[ \frac{h}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right] \quad (3 \text{ Gl.}),$$

$$(17) \quad \psi_{xy} = -\frac{1}{\Theta_2} \left[ \frac{\partial \varphi_y}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial y} \right] \quad (3 \text{ Gl.}),$$

$$(18) \quad \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial t} = 0; \quad p T^{-5/2} = \text{konst.}$$

Addiert man die drei Gleichungen (16), so folgt

$$(19) \quad \frac{3h}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_y}{\partial y} + \frac{\partial \varphi_z}{\partial z} = 0.$$

Die drei unbekannten Größen fallen hier ganz fort; d. h. die Gleichungen sind voneinander nicht unabhängig und reichen zur Bestimmung der Unbekannten nicht aus.

Die Gleichungen (18) und (19) enthalten Beziehungen zwischen den Parametern. Die Entwicklungen zeigen nur,

daß sie notwendig sind, damit die angenommene Form von  $f$  die Gleichung (1) befriedige. Die Befriedigung bleibt bestehen, wenn man eine beliebige Funktion von  $r$  addiert, denn da  $r$  bei den Stößen ungeändert bleibt, fällt sie bei der Bildung von  $a$  ganz fort, sie ändert aber auch keine der erhaltenen Resultate. Addiert man eine in bezug auf  $\xi$  und  $\eta$  ganze rationale Funktion von  $\xi$ ,  $\eta$  und  $r$  mit beliebig viel Gliedern, läßt es sich zeigen, daß die Koeffizienten aller Potenzen von  $\xi$  und  $\eta$  mit Ausnahme der der nullten verschwinden müssen. Wir dürfen daher diese Beziehungen als richtig oder noch besser als notwendige Bedingungen der Gültigkeit der bei der Auflösung von (1) gemachten Annahmen ansehen. Die erste ist ja nichts anderes als Poissons Gleichung.

Die Funktionen von  $\psi_{xx}$ ,  $\psi_{yy}$  und  $\psi_{zz}$  können nach dem Gesagten gewissermaßen willkürlich gewählt werden. Es müssen indessen auch die Gleichungen

$$\int f d\omega = N = \int f_0 d\omega;$$

$$\int \frac{1}{2} m r^2 f d\omega = N \alpha T = \int \frac{1}{2} m r^2 f_0 d\omega$$

befriedigt werden. Aus der ersten dieser Gleichungen folgt nach (11)

$$\frac{1}{3} \int r^2 f_0 [\psi_{xx} + \psi_{yy} + \psi_{zz}] d\omega = 0,$$

und aus der zweiten

$$\frac{1}{6} m \int r^4 f_0 [\psi_{xx} + \psi_{yy} + \psi_{zz}] d\omega = 0.$$

Es werden diese Bedingungen erfüllt durch

$$(20) \quad \psi_{xx} + \psi_{yy} + \psi_{zz} = 0.$$

Aus (15), (16), (17), (19) und (20) folgt jetzt

$$(21) \quad \begin{cases} \varphi_x = e^{-\Theta_1 t} \int_{-\infty}^t e^{\Theta_1 t} \left[ 2hX - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{T} \left( \frac{5}{2} - hr^2 \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] dt \\ \quad \quad \quad + C e^{-\Theta_1 t}, \\ \psi_{xx} = -\frac{1}{\Theta_2} \left[ \frac{h}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right] = -\frac{1}{3\Theta_2} \left[ 2 \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_y}{\partial y} - \frac{\partial \varphi_z}{\partial z} \right], \\ \psi_{xy} = -\frac{1}{\Theta_2} \left[ \frac{\partial \varphi_y}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial y} \right]. \end{cases}$$



Die Integrationskonstante  $C$  ist eine Funktion von  $r$ ,  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Wenn von irgend einem Augenblick an

$$X = \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0,$$

so muß hiernach  $\varphi_x$  nach einer Exponentialfunktion von  $t$  gegen Null abnehmen. Die Relaxationszeit, d. h. die Zeit, während welcher die Funktion um das  $e$ -fache verkleinert wird, ist

$$(21a) \quad \vartheta(r) = \frac{1}{\Theta_1}$$

und folglich im allgemeinen von  $r$  abhängig. Bei Werten von  $r$ , die überhaupt vorkommen, ist sie sehr klein, und das letzte Glied von  $\varphi_x$  kann daher fortgelassen werden. Die Weglänge, die ein Elektron der Geschwindigkeit  $r$  während dieser Zeit beschreibt, sei kurz als die Weglänge bezeichnet.<sup>1)</sup> Sie ist

$$(21b) \quad \lambda(r) = \frac{r}{\Theta_1}$$

und folglich auch eine Funktion von  $r$ . In dem Falle, daß die Moleküle einander wie elastische Kugeln abstoßen, wird  $\lambda$  konstant und, wie wir sehen werden, gleich der „mittleren Weglänge“. Im Falle des von Maxwell behandelten Kraftgesetzes wird wiederum  $\vartheta$  konstant.

Es seien  $u$ ,  $v$  und  $w$  die Mittelwerte von  $\xi$ ,  $\eta$  und  $\zeta$ . Es ist

$$u = \frac{1}{N} \int \xi^2 f_0 \varphi_x d\omega = \frac{4\pi}{3N} \int r^4 f_0 \varphi_x dr.$$

Der zweite Ausdruck folgt aus dem ersten durch die Substitution

$$d\omega = 2\pi r dr d\xi$$

und darauffolgende Integration nach  $\xi$  von  $-r$  bis  $+r$ . Wir substituieren für  $r$  die neue Veränderliche

$$(22) \quad z = r\sqrt{h}.$$

Nach (3) und (5) folgt jetzt

$$(23) \quad u = \frac{1}{2h} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \varphi_x \cdot z^4 e^{-z^2} dz.$$

1) Vgl. J. C. Maxwell, On strains and stresses etc. Sc. Papers 2. p. 681; vgl. auch N. Bohr, l. c. p. 33.

Wir nehmen den spezielleren Fall an, daß man  $\partial \varphi_x / \partial t$  vernachlässigen darf. Da  $\vartheta$  eine sehr kleine Größe ist, kann man dies immer tun, wenn der Zustand nicht sehr rasch veränderlich ist. In diesem Falle ist nach (15)

$$\varphi_x = \frac{1}{\Theta_1} \left[ 2hX - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{T} \left( \frac{5}{2} - hr^2 \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Wir setzen ferner

$$(24) \quad \begin{cases} K_1(T, N_1) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1}, \\ K_2 = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1} \end{cases}$$

und erhalten so

$$(25) \quad 2hu = \left[ 2hX - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} \right] K_1 - \frac{K_1}{T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

oder

$$2hX - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{K_1} \left[ 2hu + \frac{K_2}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Daraus folgt

$$(26) \quad \varphi_x = \frac{1}{K_1 \Theta_1} \left[ 2hu + \frac{1}{T} (K_2 - K_1 hr^2) \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Die  $\psi$  lassen sich daraus nach (21) bestimmen.

Wären die Geschwindigkeiten um die Geschwindigkeit, deren Komponenten  $u$ ,  $v$  und  $w$  sind, nach Maxwells Gesetz verteilt, so würde

$$f = f_0 e^{2hu\xi + \dots} = f_0 [1 + 2hu\xi + \dots]$$

sein, wenn die kleinen Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden. Das gibt den Wert  $\varphi_x = 2hu$ . Der richtige Wert (26) scheidet sich im Falle konstanter Temperatur hiervon durch einen Faktor, der eine Funktion von  $r$  ist. Wie wir finden werden, wird dieser Faktor jedoch im Falle des Maxwellschen Kraftgesetzes konstant und gleich 1.<sup>1)</sup>

1) Es folgt daraus, daß die Grundformeln der Diffusion, die mit Voraussetzung dieser Geschwindigkeitsverteilung von J. Stefan (Wien. Ber. (2) 65. p. 323. 1872) und P. Langevin (Ann. chim. phys. (8) 5. p. 245. 1905) abgeleitet sind, keine strenge Gültigkeit beanspruchen können. Die Übereinstimmung im bezüglichen Falle zwischen Langevins und Maxwells Wert erklärt sich aus dem oben Gesagten.

## 3. Entwicklung allgemeiner Grundformeln für quasistationäre und rasch veränderliche Zustände.

Man kann jetzt, wo die Funktion  $f$  gefunden ist, die verschiedenen Mittelwerte berechnen, mit denen die Beobachtungen zu tun haben. Bezeichnen wir mit  $i_x$  die  $X$ -Komponente der elektrischen Stromdichte und mit  $E_x$  die der Feldstärke, so ist

$$i_x = N e' u, \quad X = \frac{e'}{m} \cdot E_x,$$

und es folgt aus (25), wenn der Zustand in der angegebenen Weise stationär ist

$$i_x = \frac{N e'^2}{m} \cdot K_1 \left[ E_x - \frac{m}{2 e' h p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{5 m}{4 e' h T} \frac{\partial T}{\partial x} \right] - \frac{N e'}{2 h} \cdot \frac{K_2}{T} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Mit Berücksichtigung von (4) und (6) findet man

$$(27) \quad i_x = \frac{N e'^2}{m} \cdot K_1 \left[ E_x - \frac{1}{N e'} \frac{\partial p}{\partial x} + \left( \frac{5}{3} - \frac{2 K_2}{3 K_1} \right) \cdot \frac{\alpha}{e} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Das elektrische Leitvermögen  $\sigma$  hat somit den Wert

$$(28) \quad \sigma = \frac{N e'^2}{m} \cdot K_1.$$

Die letzten Glieder innerhalb der Parenthese von (27) haben den Charakter eingepprägter elektromotorischer Kräfte nicht-elektromagnetischer Art.

Die  $X$ -Komponente des Wärmeflusses nennen wir  $q_x$ . Nach der gewöhnlichen Definition ist

$$\begin{aligned} q_x &= \int \frac{1}{2} m \xi r^2 f d\omega = \frac{2 \pi m}{3} \int_0^\infty r^2 f_0 q_x dr \\ &= \frac{N m}{h^3} \cdot \frac{2}{3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \varphi_x \cdot z^2 e^{-z^2} dz. \end{aligned}$$

Setzt man

$$(29) \quad K_3 = \frac{8}{3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{z^2 e^{-z^2} dz}{\Theta_1},$$

so folgt hieraus nach Berücksichtigung von (26) und (24)

$$(30) \quad q_x = \frac{2 K_2}{3 K_1} \cdot N \alpha T \cdot u - \frac{N \alpha}{3 h} \cdot \frac{K_1 K_2 - K_1^2}{K_1} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Ist  $u$  gleich Null, so wird hiernach

$$q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Dabei ist

$$(31) \quad \lambda = \frac{4 N \alpha^3 T}{9 m} \cdot \frac{K_1 K_2 - K_2^2}{K_1}$$

und bedeutet nach üblichen Definitionen das Wärmeleitvermögen.

Man kann die gesamte kinetische Energie der Elektronen in zwei Teile zerlegen: die Energie der geordneten Bewegung und die der ungeordneten. Die erstere ist nichts anderes als die magnetische Energie des den Strom umgebenden Feldes, und ist direkt als solche wahrnehmbar. Es ist folglich die  $X$ -Komponente des Wärmeflusses

$$q_x' = \frac{1}{2} m \int \xi [(\xi - u)^2 + (\eta - v)^2 + (\zeta - w)^2] f d\omega$$

oder

$$q_x' = \frac{1}{2} m \int (\xi^2 r^2 - 2 u \xi^2) f d\omega,$$

wenn man die kleinsten Glieder vernachlässigt. Den Mittelwert von  $\xi^2$  können wir gleich einem Drittel desjenigen von  $r^2$  setzen und es folgt

$$q_x' = q_x - \frac{2}{3} N \alpha T \cdot u$$

oder

$$(32) \quad q_x' = \frac{2}{3} \cdot \frac{K_2 - K_1}{K_1} \cdot N \alpha T \cdot u - \lambda \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Das Verhältnis zwischen  $\lambda$  und  $\sigma$  wird endlich nach (31) und (28)

$$(33) \quad \kappa = \frac{4}{9} \cdot \frac{K_1 K_2 - K_2^2}{K_1^2} \cdot \frac{\alpha^2}{e^2} \cdot T.$$

Der Koeffizient von  $T$  wird hiernach — worauf ich schon früher hingewiesen habe<sup>1)</sup> — keine Konstante, sondern im allgemeinen eine Temperaturfunktion, die dann auch nicht von den individuellen Eigenschaften der Metalle völlig unabhängig ist. Die Größe  $N_1$  fällt immerhin ganz fort.

Hat man es mit einem veränderlichen Felde wie z. B. Wärme- oder Lichtstrahlen zu tun, so geht man vom Aus-

1) D. Enskog, Phys. Zeitschr. 12. p. 539. 1911.

druck (21) von  $\varphi_z$  aus. Sieht man von den Veränderungen des Druckes und der Temperatur ab, so wird nach (23) und (21):

$$i_z(t) = \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^t \int_{-\infty}^t z^4 e^{-z^2 - \Theta_1 \cdot (t-t_1)} E_z(t_1) dz dt_1,$$

oder nach der Substitution  $s = t - t_1$

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} i_z &= \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty z^4 e^{-z^2 - \Theta_1 \cdot s} E_z(t-s) dz ds, \\ &= \frac{Ne^2}{m} \cdot \int_0^\infty \Phi(s) E_z(t-s) ds, \end{aligned} \right. \quad (37)$$

$$(35) \quad \Phi(s) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty z^4 e^{-z^2 - \Theta_1 \cdot s} dz$$

ist. Wenn man  $E_z$  als konstant annimmt, erhält man einen neuen Ausdruck der Leitfähigkeit:

$$(36) \quad \sigma = \frac{Ne^2}{m} \int_0^\infty \Phi(s) ds.$$

Man findet durch Integration nach  $s$  und Berücksichtigung von (24), daß dieser Ausdruck mit (28) identisch ist.

Die Maxwell'schen Grundgleichungen lauten in Vektorschreibweise, wenn  $\mathcal{E}$  wie gewöhnlich die elektrische Feldstärke,  $\mathcal{D}$  die elektrische Verschiebung,  $\mathcal{H}$  die magnetische Feldstärke bedeutet, und wenn man die Permeabilität gleich 1 setzt

$$\begin{aligned} \text{curl } \mathcal{H} &= \frac{4\pi}{c} \left[ \mathbf{i} + \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial t} \right], \\ \text{curl } \mathcal{E} &= - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}. \end{aligned}$$

$\mathcal{H}$  wird leicht eliminiert, wenn man die erste der Gleichungen nach  $t$  differenziert und von der zweiten den Curl nimmt.

Man findet dann, wenn man voraussetzt, daß  $\text{div } \mathcal{E} = 0$  ist,

$$\nabla^2 \mathcal{E} = \frac{4\pi}{c^2} \left[ \frac{\partial \mathbf{i}}{\partial t} + \frac{\partial^2 \mathcal{D}}{\partial t^2} \right].$$

$\nabla^2$  ist der Laplacesche Operator, und  $\nabla^2 \mathcal{E}$  ist der Vektor, dessen Komponenten  $\nabla^2 \mathcal{E}_x$ ,  $\nabla^2 \mathcal{E}_y$  und  $\nabla^2 \mathcal{E}_z$  sind. Setzt man

$$\mathcal{D} = \frac{1}{4\pi} \mathcal{E} + \mathcal{P},$$

wo  $\mathcal{P}$  die Polarisationsbedeutet und von den gebundenen Elektronen der Metallmoleküle abhängt, so folgt schließlich

$$(37) \quad \nabla^2 \mathcal{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \left[ \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial t^2} + \frac{Ne^2}{m} \int_0^\infty \Psi(s) \mathcal{E}'(t-s) ds \right],$$

wo  $\mathcal{E}'$  für  $\partial \mathcal{E} / \partial t$  geschrieben ist.

Diese Gleichung entspricht der sogenannten Telegraphengleichung in Maxwells Theorie. Sie enthält zwei abhängige Veränderliche  $\mathcal{E}$  und  $\mathcal{P}$ . Zur Bestimmung von  $\mathcal{P}$  als Funktion von  $\mathcal{E}$  sind bekanntlich von Lorentz, Planck und anderen Differentialgleichungen in bezug auf  $t$  aufgestellt. Die Gleichung (37) muß mit einer solchen zusammengenommen werden und bestimmt dann  $\mathcal{E}$  und  $\mathcal{P}$  als Funktionen von  $x, y, z$  und  $t$ . Kann man von den gebundenen Elektronen absehen, so wird  $\mathcal{P} = 0$ ; die Gleichung nimmt dann eine einfachere Gestalt an und enthält nur die eine abhängige Veränderliche  $\mathcal{E}$ . Man könnte ein Metall, wo solche Elektronen ganz fehlen, als einen idealen Leiter bezeichnen.

Bei einem in diesem Sinne nicht idealen Leiter kommt vielleicht ein Umstand hinzu, auf den eine künftige Theorie Rücksicht nehmen muß. Die Kräfte zwischen den Metallmolekülen und den Elektronen sind hier als vom Felde und anderen Parametern unabhängig vorausgesetzt. Sind sie elektrischer Natur, so mögen sie in naher Beziehung zu  $\mathcal{P}$  stehen.

Wir nehmen versuchsweise als Lösung von (27) an

$$(38) \quad E_y = a e^{i\omega \left( t - \frac{yz}{c} \right)},$$

was einer ebenen Welle der Frequenz  $\omega$  entspricht, die sich in der  $X$ -Richtung ausbreitet. In diesem Falle kann man immer schreiben

$$E_y + 4\pi P_y = (\epsilon_\omega - i2\zeta_\omega) E_y,$$

wo  $i = \sqrt{-1}$  ist und  $\epsilon_\omega$  und  $\zeta_\omega$  von  $\omega$  abhängig, aber in bezug auf  $t$  und die Koordinaten konstant ist. Der Wert, den  $\epsilon_\omega$  für  $\omega = 0$  annimmt, ist die Dielektrizitätskonstante.

Man findet

$$\int_0^\infty e^{-\Theta_1 \cdot s} E_y(t-s) ds = a e^{i\omega \left(t - \frac{vz}{c}\right)} \int_0^\infty e^{-(\Theta_1 + i\omega) \cdot s} ds = \frac{E_y(t)}{\Theta_1 + i\omega},$$

und folglich nach (34)

$$(39) \quad \begin{cases} \text{wo} \\ \sigma_\omega = \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1 + i\omega} \\ = \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left[ \int_0^\infty \frac{\Theta_1 \cdot x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1^2 + \omega^2} - i\omega \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1^2 + \omega^2} \right], \end{cases}$$

und wie  $E_y$  eine komplexe Größe ist. Ihr Grenzwert für  $\omega = 0$  ist nach (28) und (24) gleich  $\sigma$ . Das Integral der rechten Seite von (37) wird mithin  $i\omega \sigma_\omega \cdot E_y$ , und es folgt als notwendige Bedingung der Lösbarkeit von (37) durch (38), daß

$$-\omega^2 v^2 = -\omega^2 (\epsilon_\omega - 2i\zeta_\omega) + i \cdot 4\pi \omega \sigma_\omega$$

sein muß. Ist  $\omega$  eine gegebene reelle Zahl, so muß folglich  $v$  eine komplexe Größe sein. Wir setzen

$$(40) \quad v = n(1 - i\kappa)$$

und erhalten durch Gleichsetzung der reellen und der imaginären Bestandteile

$$(41) \quad \begin{cases} n^2(x^2 - 1) = -\epsilon_\omega + 4\pi \cdot \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1^2 + \omega^2} \\ n^2 \kappa = \zeta_\omega + \frac{2\pi}{\omega} \cdot \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\Theta_1 \cdot x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1^2 + \omega^2} \end{cases}$$



Wir setzen

$$(42) \quad \begin{cases} \tau_0 = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1^2}, \\ L_\omega = \frac{1}{K_1 \tau_0} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1^2 + \omega^2}, \\ K_\omega = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\Theta_1 \cdot x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1^2 + \omega^2}. \end{cases}$$

Es ist dann  $L_0 = K_0 = 1$ , und  $\tau_0$  ist im Falle des Maxwell'schen Kraftgesetzes dieselbe GröÙe wie  $\vartheta$  in (21 a). Nach (28) wird dann

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} n^2(x^2 - 1) = -\varepsilon_0 + 4\pi\sigma\tau_0,$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega}{2\pi} [n^2 x - \zeta_\omega] = \sigma.$$

Der zweite dieser Grenzwerte stimmt mit dem, der sich aus Maxwells Theorie ergibt, überein. Die erste Gleichung zeigt aber, daß diese Theorie für die GröÙe  $n^2(x^2 - 1)$  auch bei unendlich langsamen Schwingungen einen unrichtigen Wert ergibt.

Die Gleichungen (41) können wir jetzt in der folgenden Weise schreiben:

$$(43) \quad \begin{cases} n^2(x^2 - 1) = -\varepsilon_\omega + 4\pi\sigma\tau_0 \cdot L_\omega, \\ n^2 x = \zeta_\omega + \sigma\tau \cdot K_\omega, \end{cases}$$

wo  $\tau = 2\pi/\omega$  die Schwingungsdauer ist. Als Werte von  $\varepsilon_\omega$  und  $\zeta_\omega$  sind die bezüglichen GröÙen einzusetzen, die sich aus der Dispersionstheorie der Dielektrika ergeben. Nach dieser verschwindet  $\zeta_\omega$  außerhalb der Eigenschwingungsgebiete der gebundenen Elektronen. Die zweite der Gleichungen wird folglich zur Prüfung der Theorie besonders geeignet.

### III. Anwendung auf besondere Kraftgesetze.

Wir wollen die abgeleiteten Ausdrücke in einigen Fällen näher berechnen. Nehmen wir an, daß ein Molekül und ein

Elektron einander mit Kräften abstoßen (oder anziehen), die proportional irgend einer Potenz ihrer gegenseitigen Entfernung sind. Ist  $R$  diese Entfernung und  $\Psi(R)$  die Kraft, die sie aufeinander ausüben, so schreiben wir demnach

$$\Psi(R) = \frac{K}{R^n},$$

wo  $n$  eine positive, reelle Zahl ist. Es gilt dann nach Maxwell<sup>1)</sup>

$$\vartheta = \int_0^{\varrho(\alpha)} \frac{d\varrho}{\sqrt{1 - \varrho^2 - \frac{2}{n-1} \left(\frac{\varrho}{\alpha}\right)^{n-1}}},$$

wo  $\vartheta$  der Winkel in (7) ist.  $\varrho(\alpha)$  ist die positive, reelle Wurzel der Gleichung

$$1 - \varrho^2 - \frac{2}{n-1} \left(\frac{\varrho}{\alpha}\right)^{n-1} = 0,$$

und  $\vartheta$  mithin eine Funktion von  $\alpha$ . Die Größen  $b$  (13) und  $\alpha$  hängen miteinander folgendermaßen zusammen:

$$b = \alpha \cdot \left(\frac{K}{m r^2}\right)^{\frac{1}{n-1}} = \alpha \cdot k^{\frac{1}{n-1}} \cdot h^{\frac{1}{n-1}} \cdot z^{-\frac{2}{n-1}},$$

wo  $k = K/m$  ist. Als Spezialfall hiervon ergibt sich, wenn die Moleküle und Elektronen einander wie vollkommen elastische Kugeln abstoßen:

$$\Psi(R) = \lim_{n \rightarrow \infty} \text{konst.} \left(\frac{s_{12}}{R}\right)^n,$$

$$b = \alpha \cdot s_{12}, \quad k^{\frac{1}{n-1}} = s_{12},$$

wo  $s_{12}$  die Summe der Radien des Moleküls und des Elektrons ist. Wir setzen

$$(44) \quad \begin{cases} A_1^{(n)} = 4\pi \int_0^\infty \cos^2 \vartheta \alpha d\alpha, \\ A_2^{(n)} = 4\pi \int_0^\infty \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta \alpha d\alpha. \end{cases}$$

1) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie I. p. 137.

Diese Größen sind dann in jedem Falle konstante Zahlen, die bei Abstoßung und Anziehung nach derselben Potenz nicht gleich sind. Ist  $n=5$ , so fallen sie mit den von Maxwell berechneten Integralen zusammen. Im Falle einer Anziehung nach der fünften Potenz sind sie aus zwei weiteren Annahmen auf Boltzmanns Veranlassung berechnet. Bei elastischen Kugeln ist

$$\sin \vartheta = \frac{b}{s_{12}} = \alpha,$$

wenn  $b < s_{12}$  ist, und

$$\sin \vartheta = 1,$$

wenn  $b > s_{12}$  ist. Es ist folglich

$$(45) \quad A_1^{(\infty)} = \pi, \quad A_2^{(\infty)} = \frac{\pi}{3}.$$

Nach (13), (24) und (29) wird

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} \Theta_1 &= A_1^{(n)} k^{\frac{2}{n-1}} \cdot N_1 h^{-\frac{n-5}{2(n-1)}} \cdot z^{\frac{n-5}{n-1}}, \\ \Theta_2 &= 3 A_2^{(n)} k^{\frac{2}{n-1}} \cdot N_1 h^{-\frac{n-5}{2(n-1)}} \cdot z^{\frac{n-5}{n-1}}, \\ K_1 &= \frac{4}{3 \sqrt{\pi} A_1^{(n)} k^{\frac{n-1}{2}} \cdot N_1 h^{\frac{5-n}{2(n-1)}}} \cdot \Gamma\left(\frac{2n}{n-1}\right), \\ K_2 &= \frac{2n}{n-1} \cdot K_1, \\ K_3 &= \frac{2n(3n-1)}{(n-1)^2} \cdot K_1, \end{aligned} \right.$$

folglich im Falle elastischer Kugeln:

$$(47) \quad \left\{ \begin{aligned} \Theta_1 &= \Theta_2 = \frac{\pi N_1 s_{12}^2}{\sqrt{h}} \cdot z = \frac{\pi}{l \sqrt{h}}, \\ K_1 &= \frac{4 l \sqrt{h}}{3 \sqrt{\pi}}, \\ K_2 &= 2 K_1, \quad K_3 = 6 K_1, \end{aligned} \right.$$

wo  $l$  die mittlere Weglänge bedeutet. Es folgen von  $\sigma$ ,  $\lambda$  und  $\kappa$  Werte, die mit denen von Lorentz und Bohr und mit der Diffusionstheorie von Maxwell übereinstimmen. Aus (27) und (32) folgt

$$(48) \quad \left\{ \begin{aligned} i_x &= \sigma \left[ E_x - \frac{1}{N e'} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{n-5}{3(n-1)} \cdot \frac{\alpha}{e'} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right], \\ q_x &= \frac{2}{3} \cdot \frac{n+1}{n-1} \cdot N \alpha T \cdot u - \lambda \frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned} \right.$$

Das der Temperaturgefälle proportionale Glied von  $i_2$  verschwindet, wenn  $n = 5$ . Es kommt daher in Maxwells Diffusionstheorie auch nicht vor.

Die Größe  $\tau_0$  (42) wird

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} \tau_0 &= \frac{\Gamma \left[ \frac{3n+5}{2(n-1)} \right]}{A_1^{(n)} k^{\frac{2}{n-1}} \cdot N_1 h^{\frac{n-5}{2(n-1)}} \cdot \Gamma \left( \frac{2n}{n-1} \right)} \\ &= \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \cdot \frac{\Gamma \left[ \frac{3n+5}{2(n-1)} \right]}{\Gamma^2 \left( \frac{2n}{n-1} \right)} \cdot K_1, \end{aligned} \right.$$

folglich im Falle elastischer Kugeln:

$$(50) \quad \tau_0 = \frac{l}{2} \sqrt{\pi h} = \frac{1}{4 N_1 s_1^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{3m}{\pi \alpha T}}$$

und im allgemeinen nach (28)

$$(51) \quad \tau_0 = \nu \cdot \frac{m}{N e^2} \cdot \sigma,$$

wo  $\nu$  der mit  $K_1$  multiplizierte Faktor in (49) bedeutet. Man findet

$$(51a) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{für } n=3: \quad \nu &= \frac{45\pi}{128}, \\ \text{,, } n=5: \quad \nu &= 1, \\ \text{,, } n=\infty: \quad \nu &= \frac{3\pi}{8}. \end{aligned} \right.$$

Man sieht aus (49), daß  $\tau_0$  mit der Temperatur der Größe

$$\frac{1}{N_1} \cdot T^{\frac{5-n}{2(n-1)}}$$

proportional wächst oder abnimmt. Es ist von der Anzahl der Elektronen ganz unabhängig.

Die Größen  $L_\omega$  und  $K_\omega$  (42) wollen wir nur für die Fälle, wo  $n=3$ ,  $n=5$  und  $n=\infty$  berechnen. Da sie von  $\omega$  in derselben Weise wie die Integrale abhängen und ihre Grenzwerte für  $\omega=0$  gleich 1 sein sollen, so braucht man nur diese Integrale in ihrer Abhängigkeit von  $\omega$  zu bestimmen und durch die Grenzwerte der so erhaltenen Funktionen zu dividieren.

Ist zuerst  $n = 5$ , so wird nach (46)  $\Theta_1$  von  $z$  unabhängig. Nach (24) und (49) ist folglich

$$\tau_\omega = \frac{1}{\Theta_1} \quad (\text{vgl. (21a)})$$

und es folgt

$$L_\omega = K_\omega = \frac{1}{1 + \tau_0^2 \omega^2},$$

oder nach (43)

$$(52) \quad \begin{cases} n^2(x^2 - 1) = -\varepsilon_\omega + \frac{4\pi\sigma\tau_0}{1 + \tau_0^2\omega^2}, \\ n^2x = \zeta_\omega + \frac{\sigma\tau}{1 + \tau_0^2\omega^2}. \end{cases}$$

Diese Formeln sind mit denen von Drude identisch; die letzteren gelten aber auch nur in diesem speziellen Falle.

Ist  $n = 3$ , so wird

$$\Theta_1 = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{K_1 x} = \frac{15\sqrt{\pi}}{16\tau_0} \cdot \frac{1}{x},$$

$$L_\omega \propto \frac{1}{\omega^3} \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{x^2 + \beta^2},$$

$$K_\omega \propto \frac{1}{\omega^2} \int_0^\infty \frac{x^5 e^{-x^2} dx}{x^2 + \beta^2},$$

wo

$$\beta^2 = \left(\frac{15}{16}\right)^2 \frac{\pi}{\tau_0^2 \omega^2}.$$

ist. Im Falle elastischer Kugeln wird

$$\Theta_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2\tau_0} \cdot z,$$

$$L_\omega \propto \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{x^2 + \beta^2},$$

$$K_\omega \propto \int_0^\infty \frac{x^5 e^{-x^2} dx}{x^2 + \beta^2},$$

wo

$$\beta^2 = \frac{4}{\pi} \cdot \tau_0^2 \omega^2$$

ist.

Das Integral

$$J_m = \int_0^{\infty} \frac{z^m e^{-z^2} dx}{z^2 + \beta^2}$$

wird nach der Substitution  $z^2 + \beta^2 = y^2$  oder  $z^2 + \beta^2 = y$  leicht auf das Fehlerintegral (wenn  $m$  gerade ist) oder auf den Integrallogarithmus (wenn  $m$  ungerade ist) zurückgeführt. Man findet

$$J_4 = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left[ 1 - 2\beta^2 + 4\beta^3 e^{\beta^2} \int_{\beta}^{\infty} e^{-x^2} dx \right],$$

$$\lim_{\beta=0} J_4 = \frac{\sqrt{\pi}}{4},$$

$$J_5 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \beta^2 + \beta^4 e^{\beta^2} \int_{\beta}^{\infty} \frac{1}{x} e^{-x^2} dx \right] = \frac{1}{2} \Phi(\beta^2),$$

$$\lim_{\beta=0} J_5 = \frac{1}{2}, \quad \lim_{\beta=\infty} (J_5 \cdot \beta^2) = 1.$$

Der letzte Grenzwert folgt aus der Reihenentwicklung<sup>1)</sup>

$$u e^u \int_u^{\infty} \frac{1}{x} e^{-x} dx = 1 - \frac{1!}{u} + \frac{2!}{u^2} - \dots + \dots$$

Es wird endlich

$$J_6 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left[ 1 - \frac{3}{2}\beta^2 + \frac{3}{2}\beta^4 - \frac{3}{2}\beta^5 e^{\beta^2} \int_{\beta}^{\infty} e^{-x^2} dx \right],$$

$$\lim_{\beta=\infty} (J_6 \cdot \beta^2) = \frac{15\sqrt{\pi}}{16}.$$

Es folgt mithin

1) Vgl. Janke-Emde, Funktionentafeln usw. p. 19. Leipzig 1909.

2) l. c. p. 31.

1. wenn  $n = 3$ :

$$(53) \quad \begin{cases} L_{\omega} = \frac{2\beta^2}{5} \left[ 1 - \frac{2}{3}\beta^2 + \frac{4}{3}\beta^4 - \frac{8}{3}\beta^5 e^{\beta^2} \int_{\beta}^{\infty} e^{-x^2} dx \right], \\ K_{\omega} = \frac{\beta^2}{2} \cdot \Phi(\beta^2), \end{cases} \quad \text{wo} \quad \beta^2 = \frac{15^2 \cdot \pi}{16^2 \cdot \tau_0^2 \omega^2}.$$

2. im Falle elastischer Kugeln:

$$(54) \quad \begin{cases} L_{\omega} = 1 - 2\beta^2 + 4\beta^3 e^{\beta^2} \int_{\beta}^{\infty} e^{-x^2} dx, \\ K_{\omega} = \Phi(\beta^2), \end{cases} \quad \text{wo} \quad \beta^2 = \frac{4}{\pi} \cdot \tau_0^2 \omega^2$$

ist.

Mit Anwendung der Tabellen in dem oben zitierten Werk von Jahnke und Emde habe ich die Funktion  $K_{\omega}$  berechnet. Es ist nach den dortigen Bezeichnungen:

$$\int_{\beta^2}^{\infty} \frac{1}{x} e^{-x} dx = -Ei(-\beta^2).$$

Diese Funktion findet man dort für Werte von  $\beta^2$  von 0 bis 15. Der letzte Wert ist indessen relativ weniger genau als der von  $\beta^2 = 14$ , und es scheint zudem, aus dem Verlauf der  $\Phi(\beta^2)$ -Kurve zu beurteilen, als wäre die letzte Ziffer wenigstens um eine Einheit zu hoch. Dieser Wert ist daher nicht benutzt worden.

Des leichten Vergleiches der Verhältnisse bei den drei verschiedenen Kraftgesetzen wegen habe ich in jedem Falle  $1/L_{\omega}$  nebst den zugehörigen Werten von  $\tau_0^2 \omega^2$  berechnet. Nimmt man die erstere als Ordinate und die letztere als Abszisse, so wird die Kurve im Falle  $n=5$  eine gerade Linie mit dem Neigungswinkel  $45^\circ$  gegen die Abszissenachse. Die Kurven schneiden in allen Fällen die Ordinatenachse im Abstände 1 von Origo.

Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle gegeben. Ihre Bedeutung geht unmittelbar aus den Rubriken hervor.



$\beta^2$	$\Phi(\beta^2)$	Elastische Kugeln		$n = 3$	
		$\tau_0^2 \omega^2 = \frac{\pi \beta^2}{4}$	$\frac{1}{K\omega} = \frac{1}{\Phi(\beta^2)}$	$\tau_0^2 \omega^2 = \frac{15^2 \pi}{16^2 \beta^2}$	$\frac{1}{K\omega} = \frac{2}{\beta^2 \Phi(\beta^2)}$
0,1	0,9201	0,0785	1,087	27,61	21,74
0,2	0,8597	0,1571	1,163	13,80	11,63
0,3	0,8100	0,2356	1,234	9,204	8,230
0,5	0,7308	0,3927	1,368	5,522	5,474
0,7	0,6688	0,5498	1,495	3,944	4,272
1,0	0,5964	0,7854	1,677	2,761	3,358
1,5	0,5084	1,178	1,967	1,841	2,628
2	0,445	1,571	2,25	1,380	2,25
3	0,357	2,356	2,80	0,920	1,87
5	0,259	3,927	3,86	0,552	1,54
10	0,156	7,854	6,40	0,276	1,28
14	0,119	11,00	8,4	0,197	1,20

Die Kurven sind in Figg. 1 und 2 dargestellt. Fig. 1 bezieht sich auf den Fall elastischer Kugeln und Fig. 2 auf den Fall, wo  $n = 3$ . Die punktierten Geraden sind die entsprechenden Kurven für den Fall, wo  $n = 5$ .

$$\frac{1}{A_\omega} \left( \frac{\sigma \tau}{n^2 x} \right)$$

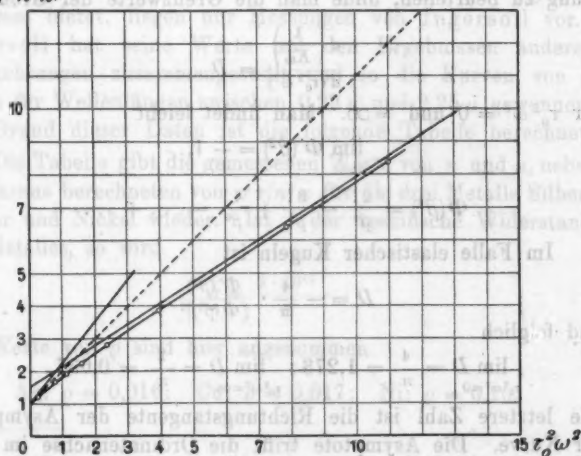


Fig. 1.

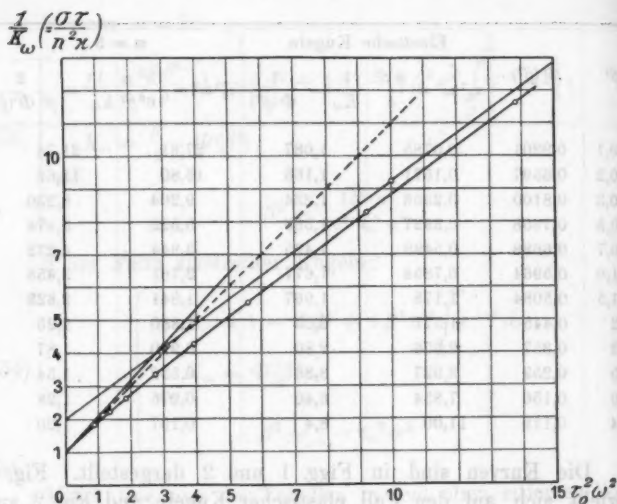


Fig. 2.

Die Kurven sind in den beiden ersten Fällen merklich konkav gegen die Abscissenachse. Um die Größe der Krümmung zu beurteilen, bilde man die Grenzwerte der Größe

$$\frac{d\left(\frac{1}{K_{\omega}}\right)}{d(\tau_0^2 \omega^2)} = D$$

für  $\tau_0^2 \omega^2 = 0$  und  $= \infty$ . Man findet leicht

$$\lim_{\beta=0} \Phi(\beta^2) = -1,$$

$$\Phi(\beta^2) = \frac{2!}{\beta^2} - \frac{3!}{\beta^4} + \frac{4!}{\beta^6} - \dots + \dots$$

Im Falle elastischer Kugeln ist

$$D = -\frac{4}{\pi} \cdot \frac{\Phi'(\beta^2)}{[\Phi(\beta^2)]^2}$$

und folglich

$$\lim_{\tau_0^2 \omega^2=0} D = \frac{4}{\pi} = 1,273; \quad \lim_{\tau_0^2 \omega^2=\infty} D = \frac{2}{\pi} = 0,637.$$

Die letztere Zahl ist die Richtungstangente der Asymptote der Kurve. Die Asymptote trifft die Ordinatenachse im Abstände  $\frac{2}{\pi}$  von Origo.

Ist  $n = 3$ , so wird

$$D = \frac{16^3 \beta^4}{15^3 \pi} \cdot \frac{2 [\Phi(\beta^2) + \beta^2 \Phi'(\beta^2)]}{\beta^4 [\Phi(\beta^2)]^2}$$

und

$$\lim_{\tau_0^2 \omega^2 = 0} D = \frac{8}{\pi} \cdot \frac{16^3}{15^3} = 1,087; \quad \lim_{\tau_0^2 \omega^2 = \infty} D = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{16^3}{15^3} = 0,724.$$

Die Asymptote schneidet die Ordinatenachse im Abstände 2 von Origo.

In Figg. 1 und 2 sind nebst den Kurven auch ihre Asymptoten und die Tangente im Punkte  $\tau_0^2 \omega^2 = 0$  aufgetragen. Die Richtungsderivierte nimmt demnach längs der Kurve im Falle elastischer Kugeln auf die Hälfte, und im Falle  $n = 3$  auf zwei Drittel des anfänglichen Wertes ab.

#### IV. Vergleichung mit den Beobachtungen.

Die Konstanten  $n$  und  $\kappa$  sind für viele Metalle in mehr oder weniger ausgedehnten Gebieten des Spektrums gemessen worden. Die meisten Beobachtungen gehören dem sichtbaren oder dem ultravioletten Spektrum an. Sie zeigen, daß in diesen Gebieten weder  $\epsilon_\omega$  noch  $\zeta_\omega$  zu vernachlässigen sind. Im ultraroten Gebiet, das von unserem Gesichtspunkte aus das größte Interesse bietet, liegen nur Messungen von Ingersoll vor.<sup>1)</sup> Ingersoll hat seine Werte mit den Ergebnissen anderer Beobachtungen zusammengestellt und so die Kurven von  $n$  und  $\kappa$  für Wellenlängen zwischen  $0,23 \mu$  und  $2,25 \mu$  gewonnen. Auf Grund dieser Daten ist die folgende Tabelle berechnet.

Die Tabelle gibt die gemessenen Werte von  $n$  und  $\kappa$ , nebst den daraus berechneten von  $\sigma \tau / n^2 \kappa$  für die drei Metalle Silber, Kupfer und Nickel wieder. Ist  $\rho$  der spezifische Widerstand des Metalles, so wird

$$\sigma = \frac{9 \cdot 10^{15}}{\rho}.$$

Als Werte von  $\rho$  sind hier angenommen

Ag:  $\rho = 0,016$ ; Cu:  $\rho = 0,017$ ; Ni:  $\rho = 0,10$ .

1) L. R. Ingersoll, *Astrophys. Journ.* 32. p. 265. 1910.

$\lambda (\mu)$	$\frac{1}{\lambda^2}$	Ag			Cu			Ni		
		$n$	$n\kappa$	$\frac{\sigma\tau}{n^2\kappa}$	$n$	$n\kappa$	$\frac{\sigma\tau}{n^2\kappa}$	$n$	$n\kappa$	$\frac{\sigma\tau}{n^2\kappa}$
2,25	0,20	0,72	15,4	356	1,03	11,7	330	3,95	9,20	186
2,00	0,25	0,68	13,7	403				3,70	8,54	190
1,75	0,33	0,55	12,3	485	0,83	9,46	393	3,45	7,76	196
1,50	0,44	0,45	10,7	584				3,21	7,00	200
1,25	0,64	0,37	8,88	714	0,56	7,28	541	2,92	6,15	209
1,00	1,00	0,24	6,96	1120				2,63	5,26	217
0,870	1,32	0,203	6,07	1320	0,35	3,85	1140	2,45	4,80	222
0,750	1,78	0,168	5,16	1620				2,19	4,36	236
0,650	2,37	0,154	4,32	1820	0,44	3,26	800	1,91	3,93	260
0,589	2,88	0,177	3,84	1720	0,62	2,63	637	1,79	3,33	296
0,500	4,00	0,169	2,94	1890				1,54	2,97	328
0,395	6,40	0,153	1,91	2500						
0,332	9,07	0,41	0,65	2340						
0,316	10,01	1,13	0,43	1220						
0,293	11,65	1,57	0,97	361						
0,226	19,58	1,41	1,11	271						

Fig. 3 stellt für Ag die Kurve von  $\sigma\tau/n^2\kappa$  als Funktion von  $1/\lambda^2$  dar. Außerhalb der Eigenschwingungsgebiete der ge-

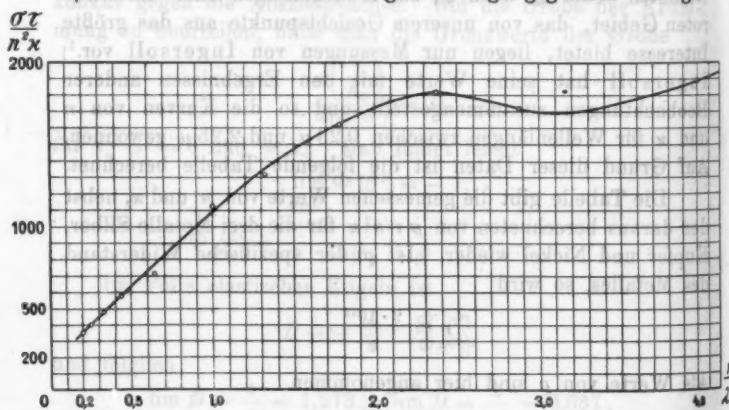


Fig. 3.

bundenen Elektronen ist  $\zeta_\infty$  zu vernachlässigen; die Größe  $\sigma\tau/n^2\kappa$  wird mithin gleich  $1/K_\infty$ . Da  $1/\lambda^2$  proportional  $\omega^2$  ist, so

dürfen wir dieselbe Form der Kurve erwarten als in Figg. 1 oder 2.

Dies ist auch der Fall mit dem den längeren Wellenlängen entsprechenden Teil der Kurve. Sie verläuft beinahe geradlinig und ist gegen die Abszissenachse konkav. Der Grenzwert von  $\sigma\tau/n^2\kappa$  für  $1/\lambda^2$  scheint indessen wenigstens hundertmal zu groß zu sein.

In diesem Gebiet kann daher  $n^2\kappa$  bei passender Wahl der Konstanten  $\sigma$  und  $\tau_0$  durch die früher abgeleiteten Formeln (43), (52), (53) oder (54) dargestellt werden. Nennt man die elektrisch gemessene Leitfähigkeit  $\sigma_1$ , so wird

1. wenn  $n = 3$ :

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{100}; \quad \tau_0 = 2 \cdot 10^{-15} \text{ Sek.}$$

2.  $n = 5$ :

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{160}; \quad \tau_0 = 1,3 \cdot 10^{-15} \text{ Sek.}$$

3.  $n = \infty$ :

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{120}; \quad \tau_0 = 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ „}$$

$\sigma_1/\sigma$  ist dabei gleich der Ordinate des Schnittpunktes der in den drei Fällen gemäß Figg. 1 und 2 in verschiedener Weise ausgezogenen Kurve.  $\tau_0$  ist aus der Neigung der Asymptote berechnet.

Bei etwas größeren Werten von  $1/\lambda^2$  biegt die Kurve um, und etwa im Gebiet des Grünen befindet sich ein Minimum. Dies ist ein Zeichen dafür, daß hier  $\zeta_\infty$  nicht zu vernachlässigen ist, und daß hier auch die gebundenen Elektronen eine beträchtliche Absorption ausüben. In der Tat befinden sich auch die zwei hellsten Linien des Emissionsspektrums von Silber eben im Grünen bei  $\lambda = 0,547 \mu$  und  $\lambda = 0,521 \mu$ . Das Minimum ist deshalb nur, was man von vornherein erwarten könnte.

Bei Kupfer sind die Werte zu wenige, um eine gute Vorstellung vom Verlauf der Kurve zu geben. Letztere steigt auch hier im Ultrarot, um im sichtbaren Spektrum wieder zu sinken. Bei Nickel, auf das, des Metalles ferromagnetischer Eigenschaften wegen, die Theorie sich nicht bezieht, verläuft die Kurve in regelmäßiger Weise, gegen die Abszissenachse

schwach gekrümmt, dieser Achse beinahe parallel. Ist die Permeabilität als eine reelle Größe anzusehen, d. h. kommt keine Hysterese vor, so ist einfach  $\sigma\tau/n^2\kappa$  mit  $\mu$  zu multiplizieren, um  $1/L_\omega$  zu erhalten. Die Permeabilität ist indessen freilich selbst eine Funktion von  $\omega$ , was den Verlauf der Kurve beeinflusst.

Nach Meier<sup>1)</sup> kann man die Dispersion und Absorption des Quecksilbers im sichtbaren Spektrum, wo er seine Messungen gemacht hat, ohne Bezugnahme auf gebundene Elektronen durch Drudes Formeln darstellen. Ich habe aus seinen Beobachtungen die Werte von  $\sigma\tau/n^2\kappa$  berechnet. Sie finden sich in der folgenden Tabelle, und die Kurve ist in Fig. 4 aufgetragen.

$\lambda (\mu)$	$\frac{1}{\lambda^2}$	$n$	$n\kappa$	$\frac{\sigma\tau}{n^2\kappa}$
0,326	9,44	0,679	2,257	6,65
0,361	7,67	0,774	2,717	5,38
0,398	6,31	0,921	3,166	4,28
0,441	5,14	1,011	3,424	3,99
0,468	4,57	1,149	3,684	3,46
0,508	3,87	1,312	3,916	3,10
0,589	2,80	1,624	4,406	2,58
0,668	2,24	1,719	4,697	2,59

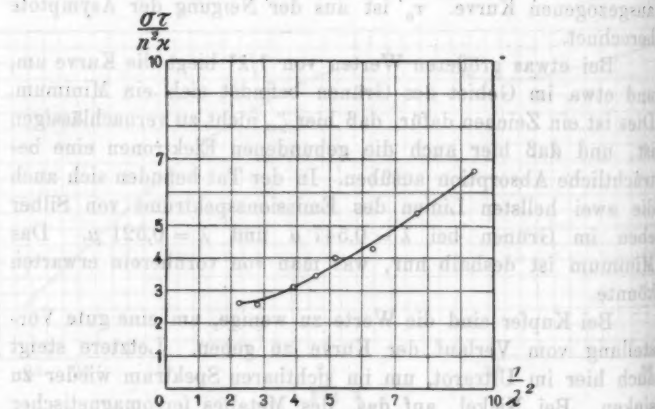


Fig. 4.

1) W. Meier, Ann. d. Phys. 31. p. 1017—1049. 1910.

Es scheint eher, als hätten die gebundenen Elektronen ein Absorptionsgebiet bei etwa  $\lambda = 0,600 \mu$ . Das Spektrum des Quecksilberdampfes hat hier auch leuchtende Banden. Das kann man inzwischen aus Meiers Beobachtungen nicht sicher entscheiden. Für  $\tau_0$  findet man den Wert

$$\tau_0 = 0,46 \cdot 10^{-15} \text{ Sek.}$$

Üben die gebundenen Elektronen eine beträchtliche Absorption aus, so ist dieser Wert wahrscheinlich zu klein.  $\tau_0$  wird dann, wie es auch der Ausdruck (50) erwarten läßt, nahe dieselbe Größe wie bei Silber haben.

Für Quecksilber kann man die Größe  $\tau_0$  auch in völlig anderer Weise berechnen. Nach Messungen von S. Koch<sup>1)</sup> ist die Reibungskonstante des Quecksilberdampfes bei  $380^\circ \text{ C.}$   $\eta = 0,000656 \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Man findet daraus nach der Formel<sup>2)</sup>

$$\eta = \frac{5 m_1}{16 (2 s_{12})^2 \sqrt{\pi h}} = \frac{5 m_1}{64 s_{12}^2} \sqrt{\frac{2 R T}{\pi M_1}},$$

wo  $m_1$  die Masse eines Quecksilbermoleküls,  $M_1$  das Molekulargewicht des Quecksilbers und  $R$  die universelle Gaskonstante ist, daß

$$N_1 s_{12}^2 = 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}.$$

Es ist ferner

$$\frac{\alpha}{\sigma} = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ (Reinganum),}$$

$$\frac{e'}{m} = 5,4 \cdot 10^{17} \text{ (Mittelwert aus den besten Beobachtungen)}$$

und folglich nach (50)

$$\tau_0 = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ Sek.}$$

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten ist auffallend.

Aus den beiden optisch gemessenen Größen  $\sigma$  und  $\tau_0$  kann man mit Kenntnis von  $e'$  die Größe  $N$  berechnen. Nimmt man  $n = \infty$  an, so wird nach (51) und (51a) für Silber

$$N = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{\sigma}{\frac{e'}{m} \cdot e' \cdot \tau_0} = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{\sigma_1}{120 \cdot \frac{e'}{m} \cdot e' \cdot \tau_0}.$$

1) Vgl. A. Winkelmann, Handb. d. Phys. 2. Aufl. 1. p. 1404.

2) D. Enskog, Phys. Zeitschr. 12. p. 59. 1911.



Mit Anwendung des Planckschen Wertes

$$e' = 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ elektrost. Einh.}$$

findet man

$$N = 1,1 \cdot 10^{22}.$$

Die Größenordnung dieses Wertes steht mit den aus der Elektronenabgabe beim Glühen berechneten in guter Übereinstimmung. Der Wert zeigt, daß nur ein kleiner Teil der spezifischen Wärme des Silbers den Elektronen zukommen. Aus Plancks Wert  $0,62 \cdot 10^{24}$  von Avogadros Konstante findet man nämlich

$$N_1 = 6 \cdot 10^{22}.$$

Sind die freien Elektronen als von den Molekülen abdissoziierte Valenzelektronen zu betrachten, so wären sie demnach nur ein relativ kleiner Bruchteil dieser Elektronen.

Berechnet man aber  $N$  aus der elektrisch gemessenen Leitfähigkeit, so erhält man einen 120 mal größeren Wert. Dieser ist mit der gemessenen spezifischen Wärme von Silber in keiner Weise vereinbar.

Es sei hierbei kurz auf einen anderen Fall der Nichtübereinstimmung der Elektronentheorie mit den als bekannt angenommenen Tatsachen hingewiesen. Die Hallkonstante ist bekanntlich etwa gleich  $-1/c \cdot Ne'$ . Bei Wismut hat man den Wert

$$-10 \text{ elektromagn. Einh.} = -\frac{10}{c^2} \text{ elektrost. Einh.}$$

gefunden. Es ist folglich

$$Ne' = 3 \cdot 10^9 \text{ elektrost. Einh.} = 1 \text{ Coul.}$$

und

$$N = 0,6 \cdot 10^{19}.$$

Dieser Wert gehört einer ganz anderen Größenordnung an als der früher bei Silber gefundene. Man kann indessen auch die Leitfähigkeit berechnen. Da das Atomvolumen von Bi etwa  $\frac{1}{3}$  mal desjenigen von Hg ist und man annehmen darf, daß  $s_{12}$  bei beiden Metallen nahe denselben Wert hat, so kann man nach dem früheren

$$N_1 s_{12}^2 = 10^7 \text{ cm}^{-1}$$

setzen. Da außerdem

$$\sigma = \frac{2 N e'}{\pi N_1 s_{12}^2} \sqrt{\frac{e' \cdot e'}{m \cdot \alpha}} \frac{1}{3 \pi T}$$

ist, so findet man hieraus

$$\sigma = 0,4 \cdot 10^{13}.$$

Der wirkliche Wert ist aber  $0,75 \cdot 10^{16}$  und folglich etwa 2000 mal größer. Nimmt man bei Wismut dieselbe Proportion zwischen der optisch und der elektrisch gemessenen Leitfähigkeit an wie bei Silber, so würde die erstere Leitfähigkeit etwa das geometrische Mittel zwischen der elektrisch gemessenen und derjenigen, die sich aus dem Halleffekt ergibt, sein.

Man kann daher sagen, daß die Elektronentheorie gut imstande ist, die optischen Konstanten aus anders bekannten molekularen Größen quantitativ zu berechnen. Das ist aber nicht der Fall in bezug auf die elektrischen. Sei es, daß die Widersprüche in irgend einem grundwesentlichen Mangel der Elektronentheorie oder nur in unrichtiger Auffassung irgend eines Ergebnisses derselben liegen, so muß es eine der wichtigsten ihrer nächsten Aufgaben sein, sie zu beseitigen.

Stockholm, im April 1912.

(Eingegangen 16. April 1912.)

#### 4. Beitrag zur Theorie der selbständigen Entladung; von R. Seeliger.

Im folgenden ist der Versuch gemacht, eine Gruppe eigentümlicher Eigenschaften der selbständigen Entladung (Glimmentladung) zu erklären, nämlich die Änderungen der Länge der positiven Schichten und des Crookesschen Kathodendunkelraumes mit Stromstärke und Druck. Die hierfür geltenden, experimentell festgestellten Gesetzmäßigkeiten dürften insofern allgemeineres Interesse beanspruchen, als sie, wie hier zu zeigen versucht wird, ihre Erklärung nicht durch die speziellen und komplizierten Vorgänge in einer Entladungsröhre finden und an diese gebunden sind, sondern losgelöst von diesen als Spezialfall eines allgemein gültigen Gesetzes angesehen werden können.

1. Durch die Ionenhypothese von Thomson und deren weiteren Ausbau durch Stark ist man zu einem allgemeinen und großzügigen Bild der Entladungserscheinungen gelangt. Uns interessiert hier vor allem die Deutung, welche zwei der in einer Glimmentladung unter geeigneten Bedingungen auftretenden Entladungspartien auf Grund jener Anschauungen erfahren haben: die der Schichten in der positiven Säule und des Crookesschen Dunkelraumes. Beide kommen dadurch zustande, daß geladene Teilchen von einem Querschnitt des Glimmstromes in großer Zahl ausgehen (bei den Schichten vom leuchtenden Kopf einer Schicht, beim Dunkelraum von dem Anfang des negativen Glimmlichtes), daß diese Teilchen dann das ruhende Gas zum größten Teil ohne Zusammenstöße durchfliegen und in einem anderen Querschnitt (dem leuchtenden Kopf der nächsten Schicht bzw. der auf der Kathode liegenden kathodischen Lichthaut) mit den Gasmolekülen nun zusammenstoßend diese ionisieren und zum Leuchten anregen. Die

Länge einer Schicht bzw. die des Dunkelraumes stellt also die mittlere freie Weglänge der betreffenden geladenen Teilchen dar. Als solche kommen nun bei der Bildung der Schichten Elektronen, bei der des Dunkelraumes positive (Atom) Ionen in Betracht.

Es interessiert uns hier zunächst die Abhängigkeit der Schichtlänge und der Länge des Dunkelraumes vom Druck. Für jene (d. h. also für die freie Weglänge der Elektronen) fand schon Goldstein<sup>1)</sup> die folgende nach ihrem Entdecker benannte Beziehung ( $l$  = Schichtlänge,  $p$  = Druck):

$$\frac{l}{l_0} = \left( \frac{p_0}{p} \right)^m,$$

worin  $m$  eine für das Gas in der Entladungsröhre charakteristische Konstante ist, die jedoch stets kleiner als 1 ist

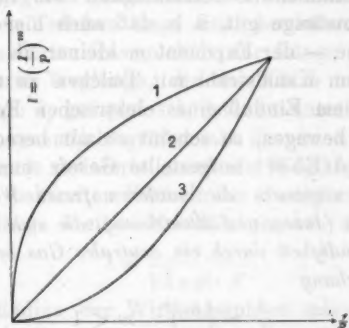


Fig. 1.

(z. B. für Wasserstoff  $m = 0,53$ , für Stickstoff 0,32). Für die Länge des Dunkelraumes (d. h. für die freie Weglänge der positiven Ionen) stellte dann Ebert<sup>2)</sup> eine ganz analoge Beziehung auf; so fand er z. B. für Sauerstoff  $m = 0,45$ . Trägt man (Fig. 1) als Abszissen den reziproken Druck  $1/p$ , als Ordinaten die Größe  $l = (1/p)^m$  auf, so erhält man für Werte

1) E. Goldstein, Berl. Ber. p. 877. 1881; J. J. Thomson, Electr. through Gases. 2. Aufl. p. 565.

2) H. Ebert, Wied. Ann. 69. p. 200. 1899.

$m < 1$  Kurven vom Charakter der Kurve (1) (in der Figur z. B. für  $m = 0,33$ ), die also gegen die Abszissenachse konkav verlaufen; für den Fall  $m = 1$ , also für eine Proportionalität mit dem reziproken Druck ergibt sich eine Gerade (2), während einem Wert  $m > 1$  (in der Figur z. B. für  $m = 2$ ) Kurven (3) entsprechen, die konvex zur Abszissenachse sind.

Vor kurzen hat Wien<sup>1)</sup> die mittlere freie Weglänge der in einem Kanalstrahl fliegenden Teilchen bestimmt. Seine Resultate lassen sich nun ebenfalls darstellen durch eine Kurve die von der Geraden abweicht, und zwar im Sinne der Kurven (1); wenn die mitgeteilten Zahlen infolge großer experimenteller Schwierigkeiten auch ziemlich bedeutende Schwankungen zeigen, so ist doch an einer derartigen Abweichung von der Geraden auf keinen Fall zu zweifeln. Es ist aus diesen Untersuchungen zu schließen, daß für die freie Weglänge der Kanalstrahlenteilchen eine ähnliche Gesetzmäßigkeit wie für die Schicht- und Dunkelraumlänge gilt, d. h. daß auch hier — und das ist das Wesentliche — der Exponent  $m$  kleiner als 1 ist. Da wir es nun in einem Kanalstrahl mit Teilchen zu tun haben, die sich frei von dem Einfluß eines elektrischen Feldes durch ein neutrales Gas bewegen, so scheint es mir berechtigt, das von Goldstein und Ebert aufgestellte Gesetz nun dahin zu erweitern, daß allgemein die mittleren freien Weglängen  $\lambda$  geladener Teilchen (Ionen und Elektronen), die sich mit hinreichend großer Geschwindigkeit durch ein neutrales Gas bewegen, in einer durch die Gleichung

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \left( \frac{p_0}{p} \right)^m \quad m < 1$$

gegebenen Weise vom Druck abhängen. Der Zusatz, daß dies nur für Teilchen von hinreichend großer Geschwindigkeit gilt, wird später seine Erklärung finden. Es sei hier jedoch schon bemerkt, daß die Geschwindigkeit groß genug sein muß, um die Teilchen zur Ionisation durch Stoß zu befähigen.

2) Da der Begriff der mittleren freien Weglänge, wie er hier eingeht, wesentlich verschieden ist von dem in der kinetischen Theorie der Gase benutzten, seien zunächst einige

1) W. Wien, Berliner Ber. 38. p. 779. 1911.

Worte über diesen Punkt gesagt. In der kinetischen Gastheorie ist die freie Weglänge eines Moleküls definiert als die geradlinige Wegstrecke, die es zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen zurücklegt; unter einem Zusammenstoß ist dabei die Annäherung des Moleküls an ein anderes bis auf eine derartig kleine Entfernung verstanden, daß eine Änderung in der Richtung (und unter Umständen auch Größe) seiner Geschwindigkeit eintritt. In unserem Fall dagegen verstehen wir — wie dies aus den Anschauungen von Thomson und Stark zu folgern ist — unter der freien Weglänge diejenige Strecke, die das geladene Teilchen durchlaufen hat, ehe es ein Molekül des neutralen Gases durch Stoß ionisiert. Dadurch wird auch die obige Einschränkung auf Geschwindigkeiten, die das geladene Teilchen zur Ionisation durch Stoß befähigen, ohne weiteres verständlich. Die mittlere freie Weglänge ist also gegeben durch das Verhältnis der Anzahl der von einem geladenen Teilchen längs einer bestimmten Wegstrecke durch Stoß ionisierter Gasmoleküle zur Länge dieser Strecke. Die so definierte Weglänge, die der Kürze halber die elektrische Weglänge  $\lambda_e$  genannt sei, ist nun unter sonst gleichen Verhältnissen wesentlich größer als die im Sinne der kinetischen Gastheorie definierte „neutrale Weglänge“  $\lambda_n$ .

Nach den bekannten Formeln der Gastheorie ist allgemein die freie Weglänge  $\lambda$  eines Moleküls gegeben durch

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \rho^2 \cdot N},$$

worin  $\rho$  der Radius der Wirkungssphäre (also z. B. im Fall rein elastischer Zusammenstöße der doppelte Radius eines Moleküls),  $N$  die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit ist. Man kann nach dieser Formel die oben definierte neutrale Weglänge der geladenen Teilchen für einen bestimmten Druck berechnen; dabei ist zu beachten, daß bei der Berechnung in der oben stehenden Formel der rechts stehende Ausdruck noch mit  $\sqrt{2}^1)$  wegen der großen Geschwindigkeit der geladenen Teilchen, und für Elektronen wegen ihrer verschwindend geringen Ausdehnung außerdem noch mit  $4^2)$  zu

1) Z. B. J. C. Maxwell, Collected papers. 1. p. 386.

2) Da der „kinetische“ Wirkungsradius für diese nur halb so groß ist wie für Moleküle.

multiplizieren ist, um aus den freien Weglängen der betreffenden Gasmoleküle (wie sie z. B. aus den Daten über innere Reibung bekannt sind) die entsprechende Weglänge für die geladenen Teilchen zu erhalten. In der folgenden Tabelle sind einige so erhaltene Werte für die „neutrale“ Weglänge  $\lambda_n$  zusammengestellt mit den unter denselben Druckbedingungen aus der Messung der Schicht- und Dunkelraumlänge und aus den direkten Bestimmungen von Wien für Kanalstrahlteilchen abgeleiteten Werten für die „elektrische“ freie Weglänge  $\lambda_e$ . Die letzte Kolonne gibt das Verhältnis  $\lambda_e/\lambda_n$  und zeigt, daß dieses Verhältnis, wie schon erwähnt, stets größer als 1 ist; infolge der elektrischen Ladung der Teilchen wird sich der Wert von  $\lambda_e/\lambda_n$  vermutlich noch nach oben verschieben (man vgl. z. B. die theoretischen Resultate von Sutherland).

Beobachtung <sup>1)</sup>	$\lambda_e$	$\lambda_n$ berechnet	$\lambda_e/\lambda_n$
Schichtabstand in N <sub>2</sub> bei 0,425 mm Hg Druck nach Riecke	1,2 cm	0,12 cm	10
Schichtabstand in H <sub>2</sub> bei 0,1 mm Druck nach Wehner	3,5	0,75	5
Schichtabstand in N <sub>2</sub> bei 0,1 mm Druck nach Wehner	2,7	0,48	6
Schichtabstand in H <sub>2</sub> bei 12,5 mm Hg Druck nach Gehrcke	0,07	0,007	10
Länge des Dunkelraumes in H <sub>2</sub> bei 0,06 mm Druck nach Puluj <sup>2)</sup>	2,2	0,14	16
Länge des Dunkelraumes in O <sub>2</sub> bei 1 mm Druck nach Ebert (l. c.)	0,18	0,01	18
Länge des Dunkelraumes in H <sub>2</sub> bei 0,1 mm Druck n. Wehnelt <sup>3)</sup>	1,5	0,11	14
Freie Weglänge der positiven Kanalstrahlteilchen in H <sub>2</sub> bei 0,01 mm Druck nach Wien (l. c.)	6	1,9	3,2

Schichten

Dunkel-  
raumKanal-  
strahlen

Die in dieser Tabelle als willkürliche Auswahl aus dem reichen Beobachtungsmaterial zusammengestellten Werte sollen

1) Die Literatur über Schichten findet sich zusammengestellt in einem Bericht des Verfassers, Jahrb. f. Elektron. 4. p. 528. 1910.

2) J. Puluj, Wien. Ber. 81. p. 874. 1880.

3) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 65. p. 529. 1898.



nur zu einer qualitativen Bestätigung des oben Gesagten dienen, da z. B. die Länge des Dunkelraumes und der Schichten außer vom Druck noch von verschiedenen anderen Umständen (Stromstärke, Rohrweite) abhängen. In Übereinstimmung mit diesen Angaben stehen die Resultate einer Reihe — hauptsächlich englischer — Forscher<sup>1)</sup> über die Ionisation durch Kathodenstrahlen. Aus der von einem Kathodenstrahlteilchen auf 1 cm seines Wegs erzeugten Anzahl von Ionen läßt sich ebenfalls die Größe von  $\lambda_e$  finden; es ergaben sich so für das Verhältnis von  $\lambda_e/\lambda_n$  Werte zwischen 100 und 200, die jedoch nicht ohne weiteres mit den oben angegebenen Werten verglichen werden können und nur zeigen, daß  $\lambda_e/\lambda_n$  auch hier stets beträchtlich größer als 1 ist. Die Diskrepanz zwischen den letzteren Werten aus Kathodenstrahlbeobachtungen und den Werten der Tabelle erklärt sich aus den großen Geschwindigkeitsunterschieden zwischen den zur Bestimmung von  $\lambda_e$  benutzten Elektronen, deren Einfluß ausführlich von Lenard und seinen Schülern studiert ist.

Daß  $\lambda_n$  stets kleiner ist als  $\lambda_e$ , ist leicht verständlich, wenn man sich den Vorgang der Stoßionisation etwas genauer vorzustellen sucht. Wenn ein geladenes Teilchen (von genügend großer Geschwindigkeit) mit neutralen Gasmolekülen zusammenstößt, so wird nicht jeder Stoß zur Ionisation führen, sondern dies wird nur unter besonderen günstigen Bedingungen stattfinden, sei es nun, daß man sich die „empfindlichen“ Stellen des Moleküls auf diesem lokalisiert<sup>2)</sup> denkt oder in Analogie mit den Vorstellungen der Gastheorie die hier in Betracht kommende Wirkungssphäre als auf die zentralen Teile des Moleküls beschränkt sich vorstellt.

Durch den erwähnten Unterschied zwischen der neutralen und der elektrischen Weglänge wird man dazu geführt, für die Moleküle eines von einem Schwarm geladener Teilchen durchdrungenen Gases nun dreierlei verschiedene Zusammen-

1) Z. B. J. L. Glasson, Phil. Mag. 22. p. 647. 1911; A. S. Eve, Phil. Mag. 22. p. 551. 1911; L. Geiger, Phil. Mag. 22. p. 613. 1911; J. J. Duraack, Phil. Mag. 5. 1903. p. 550. 1903.

2) Der Gedanke einer derartigen Lokalisation findet sich bereits bei Boltzmann in der Theorie der Dissoziation. (Vorles. über kin. Gastheorie. 2.)

stöße anzunehmen; es sollen für diese der Kürze halber gleich hier die im folgenden dann stets benutzten Bezeichnungen eingeführt werden. Wir müssen unterscheiden 1. Stöße, die das Molekül von den anderen Molekülen des Gases erfährt und welche die freie Weglänge der kinetischen Gastheorie bestimmen (*neutrale Molekülstöße*). 2. Stöße zwischen einem Molekül und einem geladenen Teilchen, die jedoch nicht zur Ionisation führen; durch diese bestimmt sich die oben mit  $\lambda_0$  bezeichnete freie Weglänge der geladenen Teilchen (*neutrale Ionenstöße*). 3. Stöße zwischen Molekül und geladenen Teilchen, die mit einer Ionisation des Moleküls verbunden sind und durch die also die „elektrische“ freie Weglänge  $\lambda_e$  sich ergibt (*ionisierende Ionenstöße*). Die elektrische freie Weglänge ist es nun, um dies hier noch einmal hervorzuheben, auf welche sich das im Abschnitt 1. angegebene Gesetz bezieht.

3. Unter den verschiedenen Möglichkeiten, die eingangs erwähnte Gesetzmäßigkeit zu erklären, scheiden nun von vornherein schon einige aus. So wird man, einer allgemeineren (Kanalstrahlen!) und darum befriedigerenden Erklärung zuliebe, die Wirkung der elektrischen Felder in der Glimmentladung nicht für eine Erklärung der betrachteten Gesetzmäßigkeit bei den Schichten und dem Dunkelraum heranzuziehen suchen, obwohl ein derartiger Versuch viel Verlockendes hat; denn daß sich eine Deutung in diesem Sinne — etwa in Analogie zur Langevin'schen Theorie des Diamagnetismus — erzwingen läßt, scheint sehr wahrscheinlich. Andere Annahmen, z. B. die, daß das Boylesche Gesetz für kleine Drucke seine Gültigkeit verliert<sup>1)</sup>, sind durch die Resultate neuerer Arbeiten<sup>2)</sup> über dieses Gesetz ausgeschlossen, ganz abgesehen davon, daß auf Grund einer derartigen Theorie, die nur die neutralen Molekülstöße berücksichtigen würde, der Einfluß der Stromdichte auf die freie Weglänge durchaus rätselhaft bleiben müßte. Eine dritte Möglichkeit, nämlich eine Beeinflussung der freien Weglänge durch die Ionisation des neutralen Gases anzunehmen<sup>3)</sup>, scheint

1) Etwa im Sinne der vermeintlichen Bohrschen Anomalie. Vgl. z. B. H. Ebert, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 2. p. 99. 1900.

2) Z. B. K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 10. p. 785. 1908.

3) Man vgl. z. B. J. Stark, Elektrizität in Gasen. p. 131, 132.

mir aus folgenden Gründen nicht zum Ziel führen zu können. Die Gegenwart freier Ladungen wird zwar die freie Weglänge eines geladenen Teilchens beeinflussen, und könnte, da die Konzentration dieser Ladungen von Druck und Stromstärke abhängt, unter Umständen zu einer Erklärung der Abweichungen des Exponenten  $m$  vom Werte 1 führen (d. h. zu einer Erklärung dafür, daß die elektrische freie Weglänge sich anders verhält als die eines neutralen Moleküls). Es scheint mir jedoch die Dichte dieser freien Ladungen viel zu gering zu sein, um von nennenswertem Einfluß sein zu können; aus den Leitfähigkeitsmessungen im Glimmstrom, z. B. in der positiven Säule, kann man die Größenordnung der Anzahl der freien Ionen in der Volumeneinheit ungefähr bestimmen und findet, daß sie rund  $10^{-5}$  mal kleiner ist als die Anzahl der Moleküle, so daß also der Einfluß der Ionen auf die freie Weglänge jedenfalls nur äußerst gering ist. Es scheint mir dies auch aus einem direkten Versuch von Wien<sup>1)</sup> hervorzugehen, der in einem Kanalstrahl keinen merkbaren Einfluß einer starken sekundären Ionisation (durch ein glühendes Metallnetz und durch eine Quarentladung) auf die freie Weglänge der Kanalstrahlenteilchen feststellen konnte.

Schon Wien hat in der öfters zitierten Arbeit darauf hingewiesen, daß sich ein derartiges Verhalten der freien Weglängen, wie es in dem hier besprochenen Gesetz zum Ausdruck kommt, nur schwer verstehen läßt, wenn man die neutralen Gasmoleküle wie in der kinetischen Gastheorie als nicht abhängig voneinander ansieht. Wir wollen hier nun im Sinne einer derartigen Abhängigkeit die Annahme machen, daß die Zusammenstöße zwischen den neutralen Molekülen untereinander (die neutralen Molekülstöße) von Einfluß auf die Größe ihrer elektrischen Wirkungssphäre sind. Es ist dies in ganz allgemeiner Weise folgendermaßen zu verstehen: Die elektrische Wirkungssphäre, deren Größe gegeben ist durch die Konfiguration und die mehr oder minder feste Bindung der abtrennbaren Ionisierungselektronen, ist keine absolut unveränderliche Eigenschaft des Moleküls, sondern kann durch äußere Einflüsse innerhalb gewisser Grenzen verändert werden.

1) W. Wien, l. c. p. 781.

Ohne eine äußere Beeinflussung, also z. B. in einem neutralen sich selbst überlassenen Gas, hat sie eine bestimmte für das betreffende Gas charakteristische Größe; wird sie durch irgend ein Mittel etwas verändert (vergrößert oder verkleinert), so strebt sie, ähnlich wie etwa die Konfiguration der im Molekül quasielastisch gebundenen emittierenden und absorbierenden Elektronen<sup>1)</sup>, wieder dem mittleren Gleichgewichtszustand zu. Die Molekülstöße sollen nun lediglich die Geschwindigkeit dieses Zurückpendelns in den Gleichgewichtszustand beeinflussen, und zwar derart, daß mit wachsendem Druck, also wachsender Stoßzahl, der Gleichgewichtszustand schneller wieder erreicht wird.

Um nun die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge geladener Teilchen (d. h. nach den früheren Auseinandersetzungen die der elektrischen Wirkungssphäre) von der Stromstärke verständlich zu machen, kann man ebenso eine Wirkung der neutralen Ionenstöße auf die Wirkungssphäre annehmen. Wir wollen hier die physikalisch plausible Annahme machen, daß durch einen neutralen Ionenstoß die Wirkungssphäre vergrößert wird, d. h. nichts anderes, als daß die Ionisierungselektronen gelockert werden. Wir haben also zwei sich entgegenwirkende Einflüsse auf die Wirkungssphäre: die neutralen Molekülstöße, welche die Rückkehr in das Gleichgewichtsstadium beschleunigen und die neutralen Ionenstöße, welche die Wirkungssphäre vergrößern, d. h. *die bei der Stoßionisation abtrennbaren Elektronen lockern*. Da nun die Anzahl der ersteren Stöße pro Zeiteinheit proportional mit dem Druck, die der letzteren unabhängig von diesem ist, so wird sich die mittlere Größe der Wirkungssphäre durch das statistische Spiel und Gegenspiel der beiden Wirkungen mit dem Druck verändern, und zwar wird sie, qualitativ im Einklang mit den Beobachtungen, mit wachsendem Druck abnehmen, d. h. die mittlere freie elektrische Weglänge wird langsamer zunehmen,

1) Diese müssen wir wohl als verschieden annehmen von den abtrennbaren Ionisierungselektronen, obwohl das hier nicht notwendig vorausgesetzt werden muß. Es wäre für den Fall nur *einer* Art von Elektronen schwer zu verstehen, wie ein Gas ionisiert werden kann, ohne zugleich zum Leuchten angeregt zu werden; die Ionisierungselektronen müssen *weniger* fest gebunden sein als die optisch wirksamen Elektronen.

als einer Proportionalität mit  $1/p$  ( $m = 1$ ) entspricht. Es erhält eine derartige Erklärung, wie ich glaube, eine gute Stütze dadurch, daß sie, wie gleich gezeigt werden soll, in weiterem Umfang die Beobachtungsergebnisse, insbesondere auch den Einfluß der Stromdichte qualitativ gut wiedergibt.

Zunächst ist jedoch über die Grundlagen der obigen Annahmen einiges zu sagen. Die Wirkung der neutralen Ionenstöße hat man sich im einzelnen so vorzustellen, daß ein geladenes Teilchen, wenn es dicht an einem Molekül vorüberfliegt ohne dieses zu ionisieren, die Konfiguration der Ionisierungselektronen derart stört, daß ein nachfolgendes Teilchen nun günstigere Bedingungen zur Stoßionisation vorfindet, d. h. daß das erstere Teilchen, in der üblichen Weise ausgedrückt, die Ionisierungselektronen lockert. Es ist, um auf diese Weise einen Einfluß der Stromstärke auf die mittlere freie Weglänge zu erhalten, notwendig, daß die Anzahl der neutralen Ionenstöße vergleichbar ist mit der Anzahl der neutralen Molekülstöße, und ferner, daß die Wirkung eines Teilchens noch nicht vollständig abgeklungen ist, ehe das nächste Teilchen zum Stoß kommt. Man kann nun in der Tat zeigen, daß beide Bedingungen für die Vorgänge in einer Entladungsröhre und in einem Kanalstrahl erfüllt sein dürften, ohne daß man zu physikalisch unplausiblen Annahmen gezwungen ist. Aus den Daten der kinetischen Gastheorie ist bekannt, daß ein Molekül eines Gases, z. B. bei einem Druck von 1 mm Hg (der etwa dem mittleren Druck bei geschichteter positiver Stärke entspricht) in einer Sekunde rund  $10^7$ mal von den Nachbarmolekülen gestoßen wird. Für die Anzahl der Stöße, die ein Molekül in derselben Zeit durch geladene Teilchen erleidet, erhält man, um nur eine Überschlagsrechnung hier zu geben, den Wert von  $10^6$ , wenn man als Stromdichte in Übereinstimmung mit den gewöhnlichen Versuchsbedingungen 0,01 Amp. ansetzt und für die Entfernung, in welcher das geladene Teilchen vom Zentrum des Moleküls bei einem derartigen „neutralen Ionenstoß“ vorüberfliegt, etwa  $10^{-6}$  cm annimmt. Daß man unter dieser Annahme noch eine Wirkung erwarten kann, scheint mir daraus hervorzugehen, daß das magnetische Feld des fliegenden geladenen Teilchens am Orte des Moleküls sich zu etwa 20 Gauss ergibt (Geschwindigkeit angenommen zu

2·10<sup>8</sup> cm/sec, entsprechend 20 Volt), während andererseits noch bei rund 100 Gauss ein merkbarer Zeemaneffekt festgestellt werden konnte.<sup>1)</sup> Außer der Stoßzahl 10<sup>6</sup> ergibt sich ferner, daß die Wirkung eines solchen Stoßes in 10<sup>-5</sup> Sek. noch nicht abgeklungen sein darf; wenn eine Nachwirkung bis zum Eintritt des nächsten vorhanden sein soll. Man kann nun zwar nicht für die hier in Betracht kommenden Ionisierungselektronen, sondern nur für die infolge ihrer rascheren Oszillation wohl durch Strahlung *wesentlich* stärker gedämpften lichtemittierenden Elektronen einen Anhalt für die Abklingungszeit gewinnen. So folgt z. B. aus Beobachtungen über die Interferenzfähigkeit des Lichtes<sup>2)</sup> und aus einer theoretischen Überlegung von Wiechert<sup>3)</sup>, daß die Relaxationszeit derartiger Elektronen etwa 10<sup>-7</sup> Sek. beträgt; es ist also, soweit dies eine derartige rohe Analogie zu schließen gestattet, kein wesentlicher Widerspruch mit der hier gemachten Annahme vorhanden. Ein dritter Punkt, der vielleicht der genaueren Betrachtung bedarf, ist folgender: Das empirisch gefundene Gesetz für die freien Weglängen ist, wie eingangs erwähnt,

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \left(\frac{p_0}{p}\right)^m.$$

Es wurde der Versuch gemacht, die Abweichung des Exponenten  $m$  vom Werte 1 durch eine Veränderung der elektrischen Wirkungssphäre  $\sigma = \rho^3 \pi$  zu erklären, so daß die Frage aufzuwerfen ist, ob man dabei nicht auf unwahrscheinlich große Änderungen geführt wird. Da wir setzen können

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{N_0}{N} \cdot \frac{\rho_0^3}{\rho^3}, \text{ wobei } \frac{N}{N_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right),$$

so ergibt sich für die Größe der Wirkungssphäre

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1-m}{2}}.$$

1) z. B. von Nagaoka, Tokio Math. Physical Soc. 5. Nr. 1; P. P. Koch, Ann. d. Phys. 34. p. 377. 1911.

2) O. Lummer u. E. Gehreke, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 4. p. 337. 1902.

3) E. Wiechert, Lorentz-Jubiläum p. 549. 1905.

Für die extremsten Druckbereiche, bei denen bisher Schichtung beobachtet wurde, findet man hieraus für  $H_2$  und  $N_2$ , die genauer untersucht sind:

$$H_2: p/p_0 = 100, \quad m = 0,53, \quad q/q_0 = 1:2,8$$

$$N_2: p/p_0 = 36, \quad m = 0,32, \quad q/q_0 = 1:1,8.$$

Es treten also Veränderungen der Größe von  $q$  im Verhältnis von höchstens 1:3 auf, die mir durchaus im Bereich des möglichen erscheinen.

Ehe wir auf die Abhängigkeit der Weglänge von der Stromstärke eingehen, sei noch kurz folgendes erwähnt. Wir müssen erwarten, daß die Abweichungen der Weglänge von der umgekehrten Proportionalität verschwinden, wenn wir entweder bei hohen Drucken oder bei sehr geringen Stromstärken beobachten; im ersteren Fall überwiegt die Anzahl und Wirkung der neutralen Molekülstöße, im letzteren wird die Wirkung eines Ionenstoßes bereits verklungen sein, ehe der nächste erfolgt, so daß also nach den eben diskutierten Voraussetzungen der Theorie ein merkbarer Einfluß der geladenen Teilchen auf die elektrische Wirkungssphäre der Moleküle und damit auf die elektrisch freie Weglänge der stoßionisierenden Teilchen nicht mehr auftreten kann. Es ist dieser Schluß, soweit bis jetzt geeignete Versuchsdaten vorliegen, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Einerseits hat man für Kathodenstrahlen die Anzahl der pro 1 cm Weg von einem Elektron erzeugten Ionen proportional dem Druck gefunden, wobei der Druck aus experimentellen Gründen nicht unter etwa 200 mm erniedrigt wurde. Andererseits finden Townsend<sup>1)</sup> und Bishop<sup>2)</sup> die freie Weglänge umgekehrt proportional dem Druck bis herab zu Drucken von einigen Zehntel Millimeter; bei ihren Versuchen war die Stromdichte jedoch nur von der Größenordnung von etwa  $10^{-10}$  Amp.

4. Die Abhängigkeit von der Stromdichte ist genauer untersucht nur für die Schichten der positiven Säule<sup>3)</sup>; für die Länge des Dunkelraumes liegen nur einige Beobachtungen

1) J. S. Townsend, Ionisation of Gases by Collisions. Constable 1910.

2) E. S. Bishop, Physik. Zeitschr. 12. p. 1148. 1911.

3) Literatur bei R. Seeliger, Jahrb. f. Elektronik p. 528. 1910.



vor, die in Übereinstimmung mit unserer Theorie eine Abnahme mit zunehmender Stromdichte ergeben haben. Das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial für die Schichtlänge läßt sich zusammenfassend darstellen durch eine Kurve von der folgenden charakteristischen Form (Fig. 2), wobei je nach den Versuchsbedingungen der eine oder andere der Teile  $ab$ ,  $bc$  usw. fehlen kann. Nach der hier vorgebrachten hypothetischen Erklärung sollte man erwarten, daß mit zunehmender Stromdichte die Wirkungssphäre sich bis zu einem für das betreffende Gas charakteristischen Endwert vergrößert, um dann konstant zu bleiben, d. h. daß die Weglänge mit wachsender Stromdichte zu einem konstanten Endwert abnimmt. Abzüglich des *stets nur geringen* Anstiegs in  $cd$  ergibt sich also damit

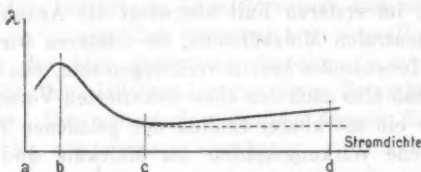


Fig. 2.

zunächst eine Erklärung der unter den meisten Bedingungen allein gefundenen Kurventeile  $bc$  und  $cd$ . Der erneute Anstieg in  $cd$  läßt sich zwanglos erklären durch die bei höheren Stromdichten ( $> 50$  Milliamp.) in beträchtlichem Maße auftretende Temperatursteigerung in der Entladungsröhre, die einer Verstärkung der Wirkung der neutralen Molekülstöße und damit eine Verkleinerung der Wirkungssphäre (d. h. eine Vergrößerung der Weglängen) zur Folge haben wird.<sup>1)</sup> Eine nicht unwesentliche Stütze scheint mir ferner folgende Überlegung zu geben. Die Stromdichte, bei welcher der erwähnte konstante Endwert eintritt, müßte um so größer sein, je höher der Druck ist, da bei höherem Druck die größere Anzahl der neutralen Molekülstöße erst durch eine größere Anzahl von Ionenstößen, d. h. durch größere Stromdichte, kompensiert wird.

1) Es kann hier vielleicht auch eine von Stark beschriebene Beobachtung herangezogen werden (Ann. d. Phys. 3. p. 221. 1910), der eine Verlängerung der Schichten durch eine partielle Erhitzung fand.

Es ist dies nun in guter Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, wie folgende Tabelle nach Wehner<sup>1)</sup> und Gehrcke (l. c.) zeigt ( $p$  = Druck,  $d$  = Stromdichte, bei welcher der konstante Endwert bzw. der Punkt  $c$  der umstehenden Kurve erreicht wird):

$p$ (mm Hg)	$d$ (Milliamp.) cm <sup>2</sup>	
0,272	10	Wehner
0,330	20	
0,435	30	
0,80	10	Gehrcke
1,15	15	
1,80	40	

Der steile Anstieg im Bereich  $a b$ , den Gehrcke gefunden hat, ist nun nicht nur nicht im Widerspruch mit der Theorie, sondern er scheint mir in gewissem Sinne als eine weitere Bestätigung dienen zu können; insofern nämlich, als

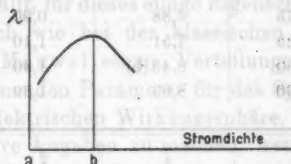


Fig. 3.

man auf Grund der hier versuchten Erklärung eine Eigenschaft der positiven Säule voraussetzen muß, die ich dann tatsächlich vorfand.

Da aus der Theorie eine Abnahme der Weglänge mit wachsender Stromdichte folgt, so wird man schließen müssen, daß in dem Gebiet  $a b$  (Fig. 3) die Stromdichte nicht, wie aus den Beobachtungsangaben zu folgen scheint, zunimmt, sondern bis zum Punkte  $b$  abnimmt, um dann erst kontinuierlich anzusteigen. Die Stromdichte, welche in der Figur als Abszissenwert eingetragen ist, wurde bestimmt aus der gemessenen Stromstärke  $i$  und dem Querschnitt  $R^2 \pi$  der Röhre

$$d = \frac{i}{R^2 \pi}.$$

1) Fr. Wehner, Ann. d. Phys. 32. p. 49. 1910.

Wenn nun im Gebiet  $ab$  die Stromdichte tatsächlich abnehmen soll, so wäre dies nur so zu erklären, daß dort der Querschnitt  $r^2\pi$  der positiven Säule, der kleiner ist als der Querschnitt der Entladungsröhre, zunimmt, und zwar stärker zunimmt als die gemessene Stromstärke  $i$ ; erst im Punkte  $b$  würde die Säule ihren vollen, nunmehr konstant bleibenden Querschnitt erreicht haben und nun würde die Stromdichte proportional mit  $i$  weiter wachsen. Es müßte also unter gewissen Bedingungen — Bedingungen, bei denen der aufsteigende Ast  $ab$  auftritt — ein starkes Anwachsen des Säulenquerschnittes vorhanden sein. Ich konnte dies nun in der Tat durch Ausmessen der Photogramme des Hrn. Gehrcke bestätigen.<sup>1)</sup> Als Beispiel sei folgende Tabelle angeführt:

Platte	$i$	$\lambda$	$2r$	$i/(2r)^2$
80/81	1,50	6,50	0,70	3,08
82/83	1,75	6,88	0,90	2,15
84/85	2,25	7,51	1,10	1,84
86	3,50	8,43 (b)	1,40	1,77 (b)
88	5,00	8,03	1,39	2,53

Platte	$i$	$\lambda$	$2r$	$i/(2r)^2$
97	0,675	1,86	0,25	10 11
94	0,800	2,22	0,35	6,5
95	1,250	2,55	0,45	6,1
96	1,750	2,69 (b)	0,55	5,7 (b)
101	2,500	1,61	0,55	8,2

(Der Strom ist angegeben in Milliamp., die Schichtlänge  $\lambda$  in Millimetern.  $2r$  und  $i/(2r)^2$  sind in willkürlichen Einheiten, die durch den Reduktionsfaktor der Platten bestimmt sind.)

Ähnliche Resultate ergaben sich in allen anderen Fällen mit Ausnahme des weitesten Rohres, in dem eine Ausmessung

1) Die Bezeichnung der Platten stimmt überein mit der von Hrn. Gehrcke benutzten; die erste Tabelle bezieht sich auf ein Rohr von 13,67 mm Durchmesser, die zweite auf ein solches von 3,85 mm Durchmesser. (Rohr 2 und 5 bei Gehrcke). Für die Überlassung des reichen Plattenmaterials möchte ich Hrn. Gehrcke auch hier bestens danken.

wegen der verwaschenen Schichtbilder nicht möglich war. Es scheint mir damit eine hinreichende Erklärung im Sinne der Theorie gegeben zu sein.

5. Wie ich zu zeigen versuchte, gibt die hier vorgeschlagene Theorie also qualitativ *alle* Erscheinungen, die mit der Abhängigkeit der freien Weglänge von Druck und Stromdichte zusammenhängen, befriedigend wieder. Eine quantitative Prüfung ist bis jetzt nicht möglich, da unsere Kenntnis von der elektrischen Struktur der neutralen Moleküle bzw. Atome noch viel zu mangelhaft ist. Mehr Aussicht scheint es mir zu bieten, den umgekehrten Weg einzuschlagen und ausgehend von der Annahme eines Moleküls, für das die elektrische freie Weglänge nicht nur qualitativ im Sinne des Gesetzes

$$(1) \quad \frac{\lambda}{\lambda_0} = \left( \frac{p_0}{p} \right)^m$$

von der Proportionalität mit  $1/p$  abweicht, sondern direkt dieses Gesetz formal erfüllt, für dieses einige Eigenschaften aufzusuchen. Geht man ähnlich wie bei der klassischen Boltzmannschen Ableitung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes vor und wählt als bestimmenden Parameter für das System der Moleküle die Größe der elektrischen Wirkungssphäre, so ist es möglich, einige quantitative Angaben zu machen, wenn man die formale Gültigkeit von Gleichung (1) und eine analytische Darstellung der Weglänge-Stromdichtekurven annimmt. Diese Angaben beziehen sich im wesentlichen auf die Zeitfunktion, nach welcher die Rückkehr der durch einen neutralen Ionenstoß deformierten Konfiguration der Elektronen im Molekül verläuft und auf Ansätze über die Wirkung der Molekül- und Ionenstöße in Abhängigkeit von der im Moment des betr. Stoßes bereits vorhandenen Deformation. Doch ist, hauptsächlich wegen der quantitativ noch nicht genauer bekannten Abhängigkeit der Weglänge von der Stromdichte<sup>1)</sup> eine exakte Durchführung auch auf diesem Weg noch nicht in dem gewünschten Maße ausführbar.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß der als sichergestellt zu betrachtende Einfluß der Größe und des Materials des

1) Da die Versuchsergebnisse der einzelnen Untersuchungen voneinander abweichen und kein quantitatives Gesetz abzuleiten gestatten.

Entladungsrohres außerhalb des Anwendungsbereiches der hier gegebenen Theorie liegt. Es handelt sich dabei wohl nicht um Wirkungen, die direkt mit den kinetischen Vorgängen im Gase zusammenhängen, sondern um eine Beeinflussung der Entladung selbst, also z. B. um eine Wirkung auf die Stromverteilung und die Lage der Äquipotentialflächen in der Glimmentladung (Diffusion der Ionen gegen die Rohrwände). Darüber etwas auszusagen, ist ohne neue Hypothesen aus Mangel an experimentell bekannten Tatsachen nicht möglich.

Charlottenburg, April 1912.

(Eingegangen 26. April 1912.)

**5. Messung der Sättigungsstromkurve  
in Luft, die mit Röntgenstrahlen ionisiert ist;  
von H. Seemann.**

(Auszug aus der Königsberger Dissertation.)

(Hierzu Taf. VI u. VII.)

Nach dem ersten Versuch J. J. Thomsons<sup>1)</sup> im Jahre 1899, die Sättigungsstromkurve ionisierter Gase in ebenen Kondensatoren unter Voraussetzung eines räumlich konstanten Feldes analytisch darzustellen, gab er 1903<sup>2)</sup> eine genauere Theorie mit Berücksichtigung der Felddeformation durch die Strömung, fand aber nur für gleiche Ionengeschwindigkeiten eine Lösung der Differentialgleichung des Feldes. Die Formel für die Stromkurve, die er für den allgemeinen Fall (verschiedene Ionengeschwindigkeiten) ableitet (Parabel), ist jedoch nur gültig, solange der Strom den halben Sättigungsstromwert nicht wesentlich übersteigt.

Riecke<sup>3)</sup> griff in demselben Jahre das Problem auf einem anderen Wege an, der jedoch nur für fast gesättigte Ströme Gültigkeit hat.

Erst Mie<sup>4)</sup> gelang es 1904 durch Reihenentwicklung für das Integral der Feldgleichung Ausdrücke für die Strom-Spannungsbeziehungen zu finden, deren Genauigkeit wohl für die meisten Fälle ausreichen dürfte. Den Beweis für ihre Brauchbarkeit erbrachte kürzlich das Resultat einer Arbeit von R. Seeliger,<sup>5)</sup> der die Rechnung bis auf die vorläufig wohl unvermeidliche Vernachlässigung der Diffusion und Initialrekombination streng durchführte.

- 1) J. J. Thomson, Phil. Mag. 47. p. 257. 1899.
- 2) Conduction of El. tr. Gases, Kap. III. 1903.
- 3) Riecke, Gött. Nachr. p. 11. 1903; Ann. d. Phys. 12. p. 52. 1903.
- 4) Mie, Ann. d. Phys. 13. p. 857. 1904.
- 5) Seeliger, Diss. München 1910.

Eine nähere Diskussion der Methoden und Resultate von Thomson, Riecke und Mie findet sich bei Seeliger l.c. und erübrigt sich daher an dieser Stelle. In § 4 habe ich die wesentlichen Resultate übersichtlich zusammengestellt und den Gang einer praktischen Durchrechnung nach Mie und Seeliger angegeben.

Das günstige Endresultat der Mieschen Arbeit in Gestalt zweier einfachen Näherungsformeln für den ganzen Verlauf der Sättigungsstromkurve ließ es wünschenswert erscheinen, die theoretische Kurve experimentell möglichst genau nachzuprüfen. Im Verlaufe der Arbeit, noch ehe brauchbare Erfolge erzielt waren, erschien die Dissertation von Seeliger und erhöhte dadurch das Interesse an den experimentellen Ergebnissen.

### § 1. Aufgaben und Resultate der Arbeit.

Es handelt sich darum, die Abhängigkeit des Stromes von der Potentialdifferenz in einer mit Röntgenstrahlen räumlich und zeitlich konstant ionisierten Gasstrecke zu untersuchen, die von einem Schutzringkondensator als Elektroden begrenzt ist. Der Strom  $J$  ist eine komplizierte Funktion der Spannung  $V$ , die bedingt ist durch die Eigenschaften der Träger der Elektrizität in der Gasstrecke. Die Strom-Spannungscharakteristik hat die in Fig. 1 angedeutete Gestalt. Die Stromzunahme wird mit wachsender Spannung kleiner und kleiner, resp. der Widerstand von einem durch

$$R = \frac{dV}{dJ} \text{ (lim } J = 0 \text{)}$$

gekennzeichneten Anfangswert an (Anfangsneigung) größer und größer. Der Strom nähert sich (theoretisch) mit unbegrenzt wachsender Spannung einem Grenzwert  $J_m$ , dem sogenannten Sättigungsstrom, während der Widerstand gleichfalls unbegrenzt wächst.

Die Funktion  $J = F(V)$  ist von den eingangs genannten Autoren für bestimmte Gase bei bestimmtem Druck (und Feuchtigkeitsgehalt) berechnet worden und ist theoretisch unabhängig von den Dimensionen der Gasstrecke und der Ionisierungsstärke, wenn man annimmt, daß die Kondensatorplatten als solche keinen Einfluß auf die Strömung ausüben (Sekundärstrahlen, Diffusion). Die Veränderung der Versuchsvariablen,



Kondensatorgröße und Ionisation, dürfte also nur die Parameter der Kurve ändern, die dargestellt werden durch  $J_m$  und  $R$ . Die verschiedenen  $J:V$ -Kurven ein und desselben Gases müßten sich durch einfache Reduktion auf gleiche Parameter zur Deckung bringen lassen.

Eine Aufgabe der Arbeit war es daher, zu prüfen, ob Kurven, die bei verschiedenem Abstand der Kondensatorplatten und verschiedener Intensität der Röntgenstrahlen aufgenommen werden, auf diese Weise zur Deckung gebracht werden können. Da sich ergab, daß alle Kurven, die in einem Schutzringkondensator aus trommelfellartig aufgespanntem glycerin-getränkten Seidenpapier bei 2–5 cm Abstand der Flächen

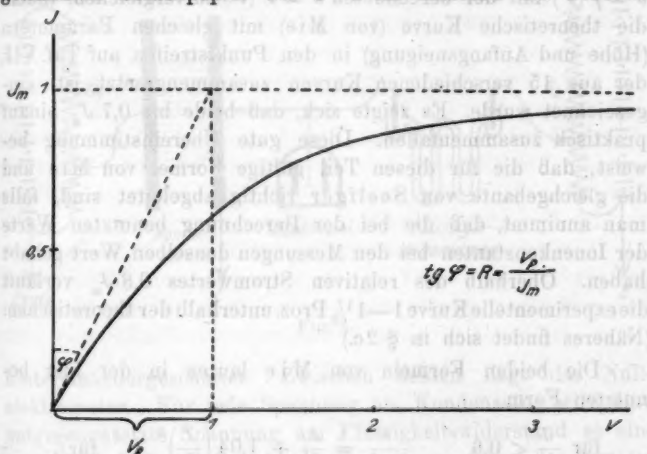


Fig. 1.

und bei verschiedener Intensität der Strahlung gemessen waren, diese Eigenschaften innerhalb der Genauigkeitsgrenzen besaßen (vgl. § 2c und Taf. VII), so ist damit bewiesen, daß in diesen Fällen die Voraussetzungen der Theorie, das Fehlen von Oberflächenwirkungen der Elektroden, genügend erfüllt waren. Es gilt für das untersuchte Gas (atmosphärische Luft)

$$J = \Phi(f[V]; R; J_m).$$

$R$  und  $J_m$  sind einfache Funktionen der Größenverhältnisse des Kondensators, der Ionisierungsstärke und Ionenkonstanten.

Die Reduktion wird so ausgeführt, daß Strom und Spannung in relativen Werten

$$\frac{J}{J_m} \text{ und } \frac{V}{V_p} = \frac{V}{R \cdot J_m} \text{ (vgl. Fig. 1)}$$

ausgedrückt werden. Dann sind Ordinate und Abszisse reine Zahlen und die Parameter haben den Wert 1. Der Reduktionsfaktor für die Stromwerte ist  $\frac{1}{J_m}$ , der für die Spannungswerte  $\frac{1}{R \cdot J_m}$ .

Die zweite Aufgabe bestand darin, die gemessene Funktion  $J = f(V)$  mit der berechneten  $J = F(V)$  zu vergleichen, indem die theoretische Kurve (von Mie) mit gleichen Parametern (Höhe und Anfangsneigung) in den Punkstreifen auf Taf. VII, der aus 15 verschiedenen Kurven zusammengesetzt ist, eingezeichnet wurde. Es zeigte sich, daß beide bis  $0,7 J_m$  hinauf praktisch zusammenfallen. Diese gute Übereinstimmung beweist, daß die für diesen Teil gültige Formel von Mie und die gleichgebaute von Seeliger richtig abgeleitet sind, falls man annimmt, daß die bei der Berechnung benutzten Werte der Ionenkonstanten bei den Messungen denselben Wert gehabt haben. Oberhalb des relativen Stromwertes  $0,8 J_m$  verläuft die experimentelle Kurve  $1-1\frac{1}{2}$  Proz. unterhalb der theoretischen. (Näheres findet sich in § 2c.)

Die beiden Formeln von Mie lauten in der hier benutzten Form

$$\left. \begin{array}{ll} \text{für } \frac{J}{J_m} < 0,6 & \frac{V}{R \cdot J_m} = \frac{J}{J_m} + 1,04 \left( \frac{J}{J_m} \right)^2 \\ \text{für } \frac{J}{J_m} > 0,7 & \frac{V}{R \cdot J_m} = 0,828 \sqrt{\frac{J/J_m}{1 - J/J_m}} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{für} \\ \text{trockene} \\ \text{Luft.} \end{array}$$

Alle Formeln sind in § 4 zusammengefaßt.

Die dritte Aufgabe, außer Luft auch noch Wasserstoff und Kohlensäure zu untersuchen, konnte aus experimentellen Gründen nur unvollkommen gelöst werden. Es konnten nur Gemische von H mit Luft und  $\text{CO}_2$  mit Luft untersucht werden, die jedoch die theoretisch erwarteten Eigenschaften in merklichem Grade besaßen (vgl. Dissert. § 3c).

## § 2. Die Messungen.

## a) Allgemeines Prinzip.

Zur Messung des Stromes, der von einer gegebenen Spannung durch den Kondensator getrieben wird, diente die schon von Giese<sup>1)</sup> 1882, später von Rutherford<sup>2)</sup> u. a. benutzte elektrometrische Nullmethode, die den unbekannten Kondensatorwiderstand  $W_x$  durch Vergleich mit einem bekannten Widerstand  $W_c$  zu messen gestattet (vgl. Fig. 2).  $W_x$  und  $W_c$  werden

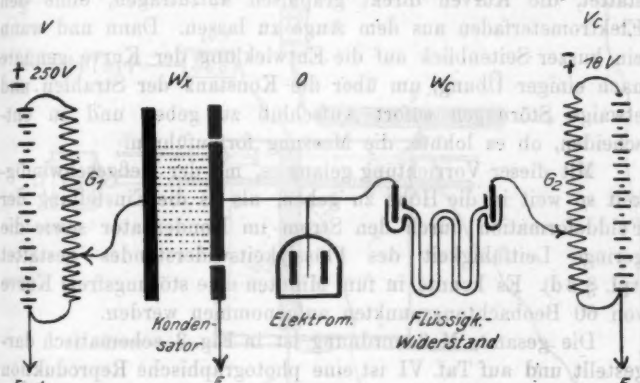


Fig. 2.

hintereinandergeschaltet. Zwischen beiden liegt das Null-elektrometer. Für jede Spannung am Kondensator wird eine entgegengesetzte Spannung am Flüssigkeitswiderstand so eingestellt, daß der Nullpunkt des Spannungsgefälles des Systems am Elektrometer liegt. Bei dieser Einstellung ist der zu messende Strom

$$J = \frac{\text{Kompensationsspannung}}{\text{Flüssigkeitswiderstand}} = \frac{V_c}{W_c},$$

ferner:

$$W_x = W_c \cdot \frac{V}{V_c}.$$

Die Kompensationsspannung  $V_c$  ist das Maß für den durchfließenden Strom.

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 1, 236 u. 519. 1882.

2) Rutherford, Phil. Mag. (1) 47. p. 109. 1899.

## b) Spezielle Meßmethode.

Da die Röntgenstrahlen nur wenige Minuten so konstant gehalten werden konnten, als es zur Messung einer regulären Kurve erforderlich war, und da umgekehrt die regelmäßige Form der Kurven, besonders die Übereinstimmung der bei steigendem und fallendem Strom gemessenen Punktreihen, der einzig sichere und sofort sichtbare Indikator für die Konstanz der Ionisierung war, so ersann ich einen Apparat, der es gestattet, die Kurven direkt graphisch aufzutragen, ohne den Elektrometerfaden aus dem Auge zu lassen. Dann und wann ein kurzer Seitenblick auf die Entwicklung der Kurve genügte nach einiger Übung, um über die Konstanz der Strahlen und etwaige Störungen sofort Aufschluß zu geben und zu entscheiden, ob es lohnte, die Messung fortzuführen.

Mit dieser Vorrichtung gelang es, mit der Meßgeschwindigkeit so weit in die Höhe zu gehen, als es die Einstellung der Felddeformation durch den Strom im Kondensator sowie die geringe Leitfähigkeit des Flüssigkeitswiderstandes gestattet (vgl. § 3 d). Es konnte in fünf Minuten eine störungsfreie Kurve von 60 Beobachtungspunkten aufgenommen werden.

Die gesamte Meßanordnung ist in Fig. 3 schematisch dargestellt und auf Taf. VI ist eine photographische Reproduktion der wirklichen Ausführung gegeben ohne Stromquellen und deren Zuführungen, ohne elektrostatischen Panzer und ohne die Bleischirme für die Röntgenstrahlen, die auf Taf. VI von rechts horizontal einfallend zu denken sind.<sup>1)</sup>

Die Kondensatorspannung  $V$  und die Kompensationsspannung  $V_c$  (Fig. 2) wird von den 38 cm langen Gleitspulen  $G_1$  und  $G_2$  (Fig. 2 und 3) mit 1800 Windungen (Ruhstrat) mittels der spitzen Platingleitkontakte  $C_1$  und  $C_2$  abgezweigt und durch ihre Gleitschienen (Taf. VI) der oberen Kondensatorplatte bzw. dem Flüssigkeitswiderstand zugeführt. Die Verschiebung von  $C_1$  längs  $G_1$  verändert proportional (Eichung s. p. 789) die Spannung  $V$  am Kondensator. Sie ist ein Maß für  $V$ . Die zur oben gekennzeichneten Kompensation erforderliche Verschiebung von  $C_2$  längs  $G_2$  ist ebenso ein Maß für den

1) Die Holzstützen des Kondensatorgehäuses sind bei der Reproduktion bis auf eine abgedeckt worden.

Strom  $J$ . Jeder Strecke, gerechnet vom Nullende von  $G_1$  bis zum Kontaktpunkt von  $C_1$  entspricht eine Strecke auf  $G_2$  bis  $C_2$ . Ordnet man beide Spulen senkrecht zueinander als  $V$ -Abszisse und  $J$ -Ordinate an, so kann man auf folgende Weise  $V:J$ -Kurven in willkürlichem Maß aufzeichnen.

Mit dem Gleitkontakt  $C_1$  starr verbunden kann die Zeichenfläche  $F$  mittels eines Motors  $M$  (vgl. immer Fig. 3 und Taf. VI)

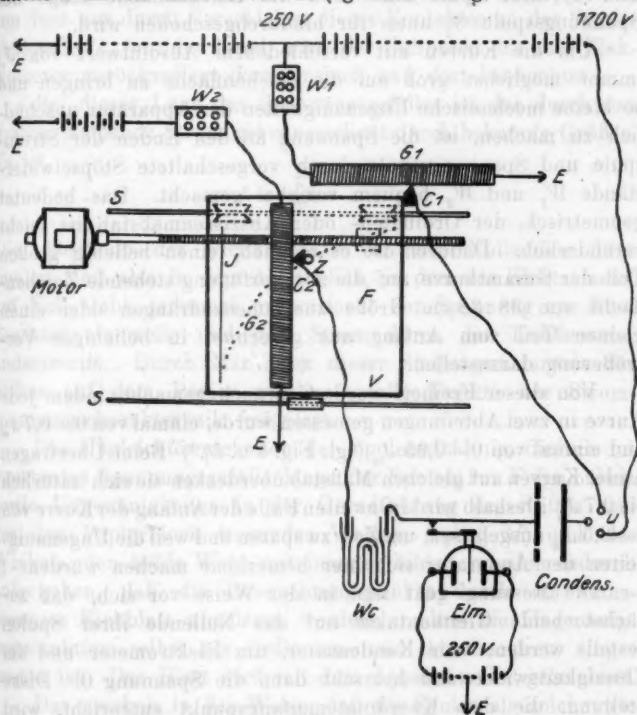


Fig. 3.

unterhalb der etwas erhöht liegenden „Stromspule“  $G_2$  hindurch parallel  $G_1$  auf Schienen  $S$  hin- und herverschieben werden. An dem Gleitkontakt  $G_2$ , der an einer besonders kräftigen Gleitschiene längs  $G_2$  verschiebbar ist, ist ein Zeichenstift  $Z$  in einer Führung so angebracht, daß er durch einen Fingerdruck auf die Zeichenfläche gedrückt werden kann.

Die feste Ordinatenachse  $J$  für den Strom ist also der Weg, den die Zeichenstiftspitze zurücklegt, wenn sie mit ihrem Gleitkontakt  $C_2$  an der Stromspule  $G_2$  entlanggeführt wird und wenn  $C_1$  am Nullende von  $G_1$  steht, die feste Abszissenachse für die Spannung  $V$  der Weg, den sie auf der Zeichenfläche zurücklegt, wenn sie selbst am geerdeten Nullende (vorn auf Taf. VI) ihrer Spule steht und die Zeichenfläche längs der Spannungsspule  $G_1$  unter ihr hindurchgeschoben wird.

Um die Kurven mit verschiedenem Absolutwert von  $J_m$  immer möglichst groß auf die Zeichenfläche zu bringen und so kleine mechanische Ungenauigkeiten der Apparatur unschädlich zu machen, ist die Spannung an den Enden der Stromspule und Spannungsspule durch vorgeschaltete Stöpselwiderstände  $W_1$  und  $W_2$  bequem variabel gemacht. Das bedeutet geometrisch, der Ordinaten- oder Abszissenmaßstab ist leicht veränderlich. Dadurch ist es möglich, einen beliebig großen Teil der Gesamtkurve auf die zur Verfügung stehende Zeichenfläche von 38:38 cm Größe zusammenzudrängen oder einen kleinen Teil vom Anfang aus gerechnet in beliebiger Vergrößerung darzustellen.

Von dieser Freiheit wurde Gebrauch gemacht, indem jede Kurve in zwei Abteilungen gemessen wurde, einmal von  $0-0,7 J_m$  und einmal von  $0-0,95 J_m$  (vgl. Fig. 4 u. 5).<sup>1)</sup> Beim Übertragen beider Kurven auf gleichen Maßstab überdecken sie sich natürlich bis  $0,7 J_m$ . Deshalb wird im zweiten Falle der Anfang der Kurve von  $0-0,5 J_m$  ausgelassen, um Zeit zu sparen und weil die Ungenauigkeiten der Apparatur sich hier bemerkbar machen würden.

Die Messung geht nun in der Weise vor sich, daß zunächst beide Gleitkontakte auf das Nullende ihrer Spulen gestellt werden. Am Kondensator, am Elektrometer und am Flüssigkeitswiderstand herrscht dann die Spannung 0. Diese Stellung, die dem Koordinatenanfangspunkt entspricht, wird mit dem Stift  $Z$  auf der Zeichenfläche (Papierblock zum Abreißen) markiert und die Ordinate durch einmaliges Hin- und Herschieben des Stromgleitkontaktes  $C_2$  mit niedergedrücktem Stift gezeichnet und damit das für sich bekannte Koordinatensystem der Apparatur auf dem Papier orientiert.

1) Nähere Erläuterung p. 791.

Dann wird der Spannungsgleitkontakt  $C_1$  und mit ihm die Zeichenfläche  $F$  mittels des Motors langsam und kontinuierlich verschoben. Die dadurch dem Kondensator mitgeteilte wachsende Spannung treibt einen gleichfalls wachsenden Strom durch das System und erzeugt ein entsprechendes Spannungsgefälle, dessen Nullpunkt in dem zunächst noch geerdeten Stromgleitkontakt  $C_2$  liegt. Durch Zuführung einer entgegengesetzten Spannung von hier aus durch Verschieben dieses Kontaktes an der Stromgleiterspule  $G_2$  (mit der Hand) wird der Nullpunkt bis zum Elektrometer zurückverlegt (kompensiert) und dort beobachtet.

Bei dieser Lage des Spannungsgefälles ist der durch das System fließende Strom gekennzeichnet durch bekannte Größen. Es ist

$$J = \frac{V_2}{W_2}.$$

Die Abstände der Gleitkontakte von den Nullenden ihrer Spulen sind also in dem Augenblick, in dem das Elektrometer auf Null steht, jedesmal proportional der Spannung am Kondensator einerseits und dem Strom durch den Kondensator andererseits. Durch Markieren dieser Stellungen mittels des Stiftes auf dem Papier werden so die Punkte der Stromspannungscharakteristik festgelegt.

Die Ungleichförmigkeiten der Spulenwicklung, die ein inkonstantes Spannungsgefälle längs der Spulen zur Folge haben, sowie Ungenauigkeiten in der Geradföhrung des Stiftes und des den Papierblock tragenden Wagens (vgl. § 3f) und des Winkels, den beide Wege miteinander bilden, werden dadurch aufgehoben, daß die Beobachtungspunkte durch ein transparentes Eichblatt abgelesen werden, in dem die Ungenauigkeitsfunktion selbst als Ordinaten- und Abszissenetz eingetragen ist. Das Blatt wird mit dem Apparat selbst gezeichnet.

Das geschah in der Weise, daß die Spulen als solche wie ein Draht nach bekannter Methode kalibriert wurden, und zwar so, wie sie in dem Apparat montiert waren, jede für sich unter Benutzung ihrer Schleifkontakte samt dem daransitzenden Wagen einerseits und dem Schreibstift andererseits. Es wurden so die Punkte aufgesucht, die die Spulen in je 100 gleiche Widerstandsteile teilten. Nun wurde in jeder dieser Stellungen des Wagens an seiner Spule mit dem Stift der anderen (Strom-)



Spule durch Verschiebung an seiner Führungsschiene eine Linie über ein auf dem Wagen liegendes (transparentes) Papierblatt gezogen und dadurch die Abszissenskala für den ganzen Meßbereich festgelegt. Analog wurde die Ordinatenkala gezeichnet, indem der Stift in jeder Teilpunktsstellung seiner Spule niedergedrückt und der Wagen unter ihm hindurchgezogen wurde.

Mit dieser Vorrichtung zum direkten Auftragen der Kurven ist es möglich, beliebig viele Beobachtungspunkte, ja eine kontinuierliche Kurve, zu messen. Es zeigte sich jedoch, daß es sicherer war, nicht allzu viel Punkte aufzunehmen, etwa 30 auf ein Blatt (15 hin und 15 zurück), also 60 für die ganze Kurve, in regelmäßigen Abständen. Dabei wurde so verfahren, daß die von Hand bediente Stromkompensation zuerst ein Stück vorgeschoben, also überkompensiert wurde, und dann so lange gewartet, bis die kontinuierlich fortschreitende Spannung am Kondensator den Spannungsnullpunkt aus dem Innern des Kondensators bzw. des Flüssigkeitswiderstandes wieder an das Elektrometer verschoben hatte. Im Augenblick des Durchgangs des Elektrometerfadens (Wollastondraht) durch Null wurde dann der Zeichenstift niedergedrückt und sofort wieder ein Stück überkompensiert usw., im Anfang der Kurve in größeren Intervallen entsprechend dem steileren Anstieg, im oberen Verlauf in kleineren, im ganzen etwa in 15 Stufen.

Das Verfahren des Überkompensierens hat auch noch den Vorteil, in dem mehr oder weniger ruckweisen Wandern des sehr leicht beweglichen Elektrometerfadens (etwa  $\frac{1}{2}$  Sekunde Einstellungsdauer) periodische Zuckungen der Röntgenstrahlung (vgl. § 3h) beobachten und vermeiden zu können.

Der Sättigungsstrom wird dadurch bestimmt, daß vor und nach jeder Messung sowie zwischen der Auf- und Abmessung direkt 1700 Volt an den Kondensator gelegt werden (vgl. Umschalter *U* Fig. 3). Die entsprechenden Kompensationspunkte werden auf der Ordinatenachse einerseits und über dem Ende der Kurve andererseits markiert. Ihre Ordinatenunterschiede geben ein direktes Maß für die Änderung der Ionisation während der Messung.

Bei den Kurven, die nur bis etwa  $0,7 J_m$  auf dem Koordinatennetz der Apparatur liegen (Darstellung in vergrößertem Maßstab), reicht die Endspannung der Stromspule  $G_2$  natürlich

nicht aus, um den Sättigungsstrom zu kompensieren. Es muß daher zu diesem Zweck jedesmal eine höhere Spannung an die Spule gelegt werden durch Zuschalten von Akkumulatoren oder Ausschalten von Vorschaltwiderstand. Die zugehörigen Werte von Spannung und Vorschaltwiderstand an den Spulenden werden neben den Punkten notiert, die Werte bei der Kurvenmessung selbst an den Ordinaten- und Abszissenachsen.

Zwei Beispiele, die absichtlich so gewählt sind, daß die Schwankungen der Ionisation deutlich sichtbar sind, mögen

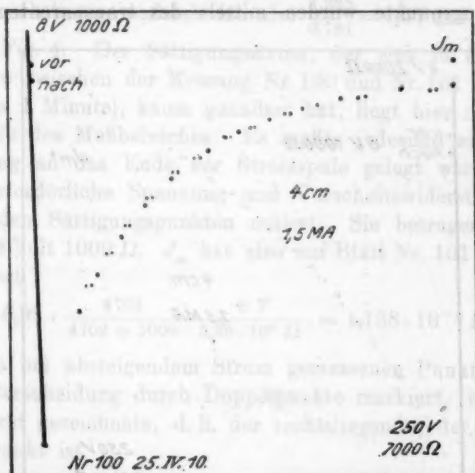


Fig. 4.

zur Erläuterung dienen. Die Notizen auf Fig. 4 bedeuten: Nr. 100 wurde am 25. IV. 1910 gemessen, der Plattenabstand betrug 4 cm, die Röntgenröhre wurde mit 1,5 Milliampère betrieben, am Ende der Spannungsspule (Abszisse) lagen 7000  $\Omega$  Vorschaltwiderstand und an dessen Ende 250 V. Da die an der anderen Seite geerdete Spule selbst den Widerstand 4514 Ohm besaß, so herrschte an ihr ein Gefälle von

$$0 \text{ bis } \frac{4514}{4514 + 7000} \cdot 250 \text{ Volt} = 98 \text{ Volt.}$$

An der Stromspule, deren Widerstand 4702 Ohm betrug, herrschte entsprechend ein Spannungsgefälle von

$$0 \text{ bis } \frac{4702}{4702 + 1000} \cdot 8 \text{ Volt} = 6,6 \text{ Volt.}$$

Da der elektrolytische Widerstand  $5,39 \cdot 10^9$  Ohm besaß, so genügte diese Kompensationsspannung, um Ströme bis maximal

$$J = \frac{6,6}{5,39 \cdot 10^9} = 1,225 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$$

zu messen. Die Strom- und Spannungswerte der einzelnen Beobachtungspunkte wurden mittels des transparenten Eich-

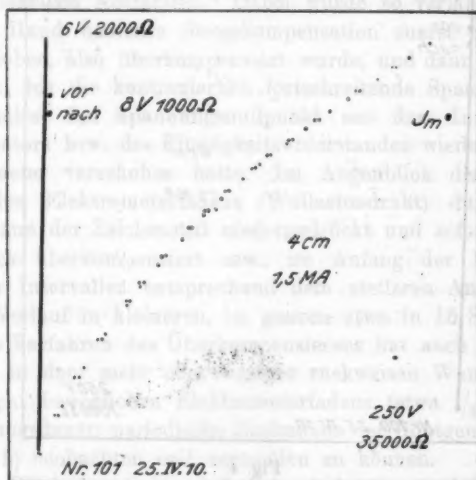


Fig. 5.

blattes, das in  $100 \times 100$  Vierecke geteilt war, direkt in Dezimalbruchteilen der beiden Grenzwerte 98 Volt und  $1,225 \cdot 10^{-9}$  Amp. abgelesen.

Der Sättigungsstrom vor und nach jeder Messung sowie zwischen auf- und absteigender Messung ist durch Punkte auf der  $J$ -Achse mit der Bezeichnung „vor“ und „nach“ bzw. durch einen Punkt an der rechten Kante der Zeichenfläche markiert. Da die Punkte „vor“ in Fig. 4 u. 5 höher liegen als die

„nach“, so ist die Ionisation während der Messungen gefallen. In Fig. 4 beträgt der Sättigungsstrom im Mittel

$$0,973 \cdot 1,225 \cdot 10^{-9} = 1,19 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$$

In der Fig. 5 sind die Meßgrenzen analog der Fig. 4

$$\frac{4702}{4702 + 2000} \cdot \frac{6 \text{ V}}{5,39 \cdot 10^9 \Omega} = 0,781 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$$

und

$$\frac{4714}{4714 + 35000} \cdot 250 \text{ Volt} = 28,57 \text{ Volt.}$$

Ihr Ordinatenmaßstab ist also  $\frac{1,225}{0,781} = 1,57$  mal größer als der in Fig. 4. Der Sättigungsstrom, der sich in der kurzen Zeit, die zwischen der Messung Nr. 100 und Nr. 101 vergangen ist (etwa 1 Minute), kaum geändert hat, liegt hier nicht mehr innerhalb des Meßbereiches. Es mußte jedesmal eine höhere Spannung an das Ende der Stromspule gelegt werden. Die dazu erforderliche Spannung und Vorschaltwiderstände sind neben den Sättigungspunkten notiert. Sie betragen wie auf Fig. 4 8 Volt 1000  $\Omega$ .  $J_m$  hat also auf Blatt Nr. 101 im Mittel den Wert

$$0,93 \cdot \frac{4702}{4702 + 1000} \cdot \frac{8 \text{ V}}{5,39 \cdot 10^9 \Omega} = 1,138 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$$

Die bei absteigendem Strom gemessenen Punkte werden zur Unterscheidung durch Doppelpunkte markiert, von denen der zuerst gezeichnete, d. h. der rechtsliegende, der Kompensationspunkt ist.

#### e) Reduktion der gemessenen Kurven und Diskussion der Resultate.

Um die auf den Zeichenblättern vorliegenden Kurven<sup>1)</sup> auf  $\frac{J}{J_m} : \frac{V}{R \cdot J_m}$ -Kurven zu reduzieren, werden sie zunächst mittels des Eichblattes abgelesen und in dessen Teilen ausgedrückt tabellarisch zusammengeschrieben. Dann werden die  $J$ -Zahlen durch ihre zugehörige  $J_m$ -Zahl dividiert und dadurch alle Kurven auf gleiche Ordinatenhöhe gebracht.

1) Die Tabellen der gemessenen Kurven finden sich in der Dissertation.

Nicht so einfach ist die Reduktion der Abszissen auszuführen, da  $R$  weder graphisch noch rechnerisch sicher zu bestimmen ist. Die Berechnung ergibt sich aus folgender einfachen Beziehung. Es ist

$$R = \frac{l}{Q(u+v)e\sqrt{\frac{q}{\alpha}}},$$

$$R^2 = \frac{l^2 \alpha}{Q^2 e^2 q (u+v)^2}.$$

Da

$$J_m = Q \cdot e \cdot q \cdot l,$$

so ist

$$R^2 = \frac{l^2}{J_m Q \cdot (u+v)^2} \cdot \frac{\alpha}{e}$$

oder

$$(R \cdot J_m)^2 = F_p^2 = \frac{J_m l^2}{Q (u+v)^2} \cdot \frac{\alpha}{e} \dots 1)$$

Es bedeutet:

$$\left. \begin{array}{l} l = \text{Länge} \\ Q = \text{Querschnitt} \end{array} \right\} \text{ der Gassäule,}$$

$u$  und  $v$  = positive und negative Ionenbeweglichkeit,

$q$  = Ionisation,

$\alpha$  = Rekombinationskoeffizient,

$e$  = Elementarladung.

Von diesen Größen sind  $Q$ ,  $l$  und  $J_m$  genau gemessen, dagegen stehen die Werte für  $u$ ,  $v$  und  $\frac{\alpha}{e}$  weder für Gase von definierter Beschaffenheit fest, noch waren sie im vorliegenden Falle für die Zimmerluft genau bekannt, noch ist überhaupt ihre ausreichende Konstanz sicher. Bei ihrer Wahl können bis zu 30 Proz. Fehler gemacht werden. Dadurch wird diese Methode der Reduktion unsicher. Dasselbe gilt auch für die Bestimmung der Anfangstangente  $R$  auf graphischem Wege, da die Krümmung der Kurven gerade im Anfang stark und die relative Meßgenauigkeit hier am geringsten ist.

Glücklicherweise stimmt der Krümmungsverlauf der gemessenen Kurven mit dem der theoretischen, wie schon erwähnt, innerhalb der hohen Meßgenauigkeit bis  $0,7 J_m$  hinauf praktisch vollkommen überein, wenn man die auf  $J_m = 1$  reduzierten Kurven einfach graphisch durch Abszissentransformation

etwa  
daher  
Anfang

tionsf

tur  
die

$J/J_m$

70

95

$J/J_m$

tisch

tions

der

Form

grap

leitu

nutz

etwa bei  $0,8 J_m$  miteinander zur Deckung bringt. Man darf daher annehmen, daß durch diese Transformation auch die Anfangsneigung  $R$  zur Übereinstimmung gebracht ist.

Außerdem kann die rechnerische Bestimmung des Reduktionsfaktors (Fig. 6)

$$\frac{1}{R \cdot J_m} = \frac{1}{V_p}$$

zur Kontrolle herangezogen werden. Führt man nämlich die graphische Abszissentransformation der experimentellen

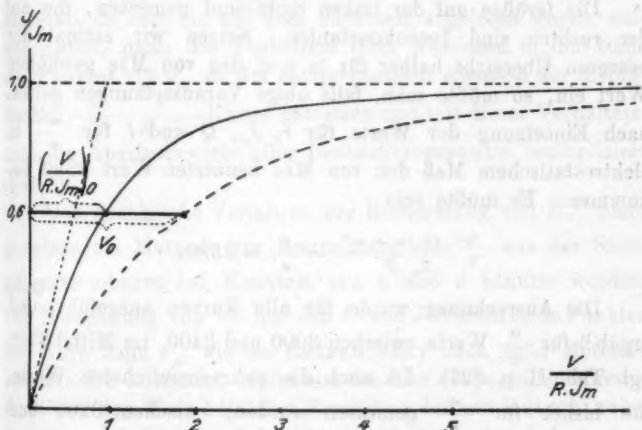


Fig. 6.

$\frac{J}{J_m}$ :  $V$ -Kurven auf die in gleichem Maßstab gezeichnete theoretische  $\frac{J}{J_m} : \frac{V}{R \cdot J_m}$ -Kurve aus, so muß der graphische Reduktionsfaktor

$$\frac{1}{r} = \frac{\left( \frac{V}{R \cdot J_m} \right)_0}{V_0},$$

der für Werte bis 0,7 hinauf konstant ist, gleich dem nach Formel (1) berechneten Reduktionsfaktor  $\frac{1}{R \cdot J_m}$  sein, wenn die graphische Reduktion richtig ist, wenn die theoretische Ableitung der Kurve richtig ist und wenn die zur Rechnung benutzten Werte der Ionenkonstanten bei den Messungen diese

Werte wirklich konstant besessen haben. Es muß also nach Gleichung (1) die Beziehung erfüllt sein

$$r^2 = \frac{J_m \cdot l^3}{Q} \cdot \frac{\frac{\alpha}{e}}{(u+v)^2}$$

oder

$$\frac{Q \cdot r^2}{J_m \cdot l^3} = \frac{\frac{\alpha}{e}}{(u+v)^2}.$$

Die Größen auf der linken Seite sind gemessen, die auf der rechten sind Ionenkonstanten. Setzen wir einmal der besseren Übersicht halber für  $(u+v)$  den von Mie gewählten Wert ein, so müßte man, falls obige Voraussetzungen gelten, nach Einsetzung der Werte für  $r$ ,  $J_m$ ,  $Q$  und  $l$  für  $\frac{\alpha}{e}$  in elektrostatischem Maß den von Mie benutzten Wert 3380 bekommen. Es müßte sein

$$\frac{r^2 \cdot Q \cdot (u+v)^2}{J_m \cdot l^3} = \frac{\alpha}{e} = 3380.$$

Die Ausrechnung wurde für alle Kurven ausgeführt und ergab <sup>1)</sup> für  $\frac{\alpha}{e}$  Werte zwischen 3000 und 3400, im Mittel 3220 vgl. Tab. II p. 827). Da auch die wahrscheinlichsten Werte, die bisher für  $\frac{\alpha}{e}$  gemessen wurden, zwischen 3200 und 3400 schwanken (Langevin 3200, Mc Clung 3380, Townsend 3400<sup>2)</sup>), ganz abgesehen von den weit höheren und unsichereren Werten von Retschinsky (l. c.) (3900—8800) und von Riecke-Harms<sup>3)</sup> (400000) sowie von den bedeutend niedrigeren, die kürzlich von Lusby<sup>4)</sup> in sehr trockener Luft gefunden wurden, so ist diese Übereinstimmung als eine außerordentlich gute zu bezeichnen, um so mehr als  $\frac{\alpha}{e}$  sich quadratisch mit  $r$  ändert. Es ist dadurch innerhalb des Spielraumes, den die unvollkommene Kenntnis von  $u$ ,  $v$  und  $e$  für den Wert

1) Bei den Kurven von 2—5 cm Elektrodenabstand.

2) Thomson-Marx, l. c.

3) Harms, Physik. Zeitschr. 1902. p. 11. Riecke, Wied. Ann. 12 1903. Sättigungstrom „dem Gefühl nach“ extrapoliert.

4) Lusby, Cambr. Proc. 15. p. 459. 1910.



$\frac{\alpha}{e}$  läßt, bewiesen, daß die graphische Abszissentransformation durch einfache Überlagerung der Kurvenanfänge bis etwa  $0,6 J_m$  hinauf eine Reduktion auf gleiche Anfangsneigung bedeutet. Es ist mit großer Genauigkeit

$$r = R \cdot J_m.$$

Die gemessenen Kurven wurden daher nach Umrechnung ihrer Ordinaten auf  $\frac{J}{J_m}$ -Werte direkt in dem Abszissenmaßstab, in dem sie auf dem Eichblatt abgelesen waren, aufgezeichnet, dann das Verhältnis ihrer Abszissen in der Nähe des Punktes  $0,6 J_m$  zu der entsprechenden Abszisse der theoretischen  $\frac{J}{J_m} : \frac{V}{R \cdot J_m}$ -Kurve gemessen und mit dieser Verhältniszahl die Abszissenwerte aller Beobachtungspunkte multipliziert (Fig. 6).

Das graphische Verfahren zur Bestimmung von  $R J_m$  kann geradezu als Methode zur Bestimmung von  $\frac{\alpha}{e}$  aus der Sättigungsstromkurve bei Kenntnis von  $u$  und  $v$  benutzt werden. Die Berechnung von  $\frac{\alpha}{e}$  aus den  $V$ - und  $J$ -Werten eines Punktes der Kure nahe  $J_m$ , wie sie Retschinsky nach einer Methode von Riecke ausführte, ergibt aus den hier vorliegenden Kurven im Mittel den Wert 3400 (bei Benutzung der von Retschinsky gewählten niedrigeren Ionenbeweglichkeiten), der indessen zu hoch ist, da die experimentelle Kurve für große  $\frac{J}{J_m}$ -Werte unterhalb der theoretischen Kurve von Riecke verläuft, die hier mit der von Mie-Seeliger übereinstimmen muß. Die von Retschinsky angegebene Formel lautet im praktischen Maßsystem (für Luft)

$$\frac{\alpha}{e} = 4,36 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{V^2}{J} \frac{Q}{P} \left( \frac{J_m}{J} - 1 \right) \left( 1,2 - 0,2 \frac{J_m}{J} \right).$$

Ist  $J$  kleiner als theoretisch erforderlich, so erscheint  $\frac{\alpha}{e}$  größer.

Die Kurven der Luftsäulen von 1 cm Höhe zeigten zum Teil eine etwas geringere Anfangskrümmung als die anderen Kurven, doch ist die Meßgenauigkeit im Anfang dieser Kurven

von schwächsten Strömen nicht so groß, daß diese Erscheinung mit Sicherheit auf Diffusion zurückgeführt werden könnte.

Die Abweichung der gemessenen Luftkurven von  $0,7 J_m$  ab etwa  $1 - 1\frac{1}{2}$  Proz. unterhalb der theoretischen ist jedoch allen Kurven gemeinsam und daher systematisch.

### § 3. Einzelbeschreibung der Apparate. Untersuchung und Abschätzung der Fehlerquellen.

#### a) Der Kondensator.

Aluminium als Plattenmaterial erwies sich sehr bald als gänzlich unbrauchbar, auch wenn es mit Papier, Gelatine oder Glycerin überzogen war, da die sehr weichen Sekundärstrahlen schon in nächster Nähe der Platten zum großen Teil absorbiert werden und einen starken Ionisationsabfall nach dem Innern des Kondensators zu hervorrufen. Diese Erscheinung äußert sich, wie eingangs erwähnt, dadurch, daß der Sättigungsstrom nicht proportional dem Plattenabstand (Volumen) wächst, weil die durch die Sekundärstrahlen ionisierten Schichten in der Nähe der Platten konstant bleiben.

Die Werte für Al in Tab. I p. 827 geben ein deutliches Bild davon. Bei 4 cm Plattenabstand hat der Sättigungsstrom nur 60 Proz. des vierfachen Wertes bei 1 cm. Die Abweichungen der drei  $\frac{J_m}{l}$ -Reihen rührt von der Inkonzanz der Röntgenstrahlen her (schnelle Schwankungen).

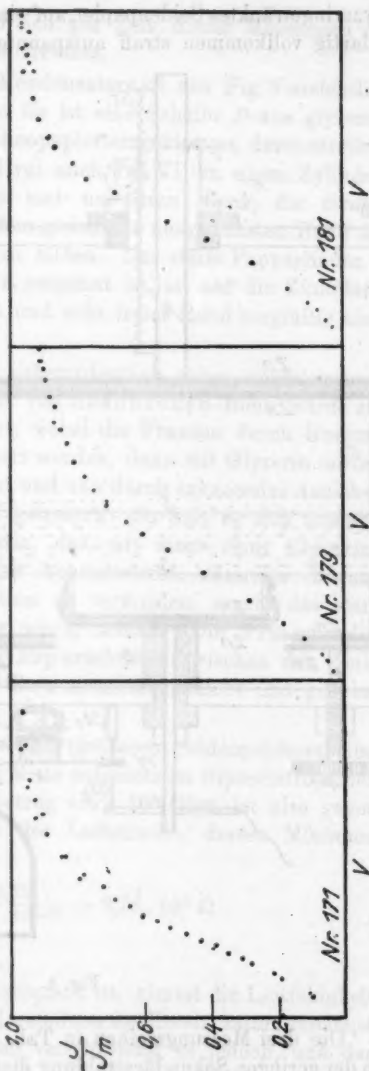
Ferner wird durch ungleichförmige Ionisation eine Deformation der Stromkurven hervorgerufen, die je nach dem Grade der Ungleichförmigkeit mehr und mehr den S-förmigen Charakter der Sättigungsstromkurven für unipolare Leitung annimmt, bei der die Ionisation auf eine (theoretisch) unendlich dünne Schicht zwischen den Kondensatorplatten beschränkt ist. J. J. Thomson fand für diese Charakteristik die Formel

$$V^2 = J \frac{32 \pi \cdot l^2}{q \cdot u},$$

wenn die ionisierte Schicht unmittelbar an der positiven Platte liegt ( $u$  positive Ionenbeweglichkeit) und so lange  $\frac{J}{J_m}$  klein ist. Der Strom wächst im Anfang schneller als die Potentialdifferenz.

In Fig. 7 sind drei solche in diesem Sinne deformierte Kurven wiedergegeben. Bei Nr. 171 wurde eine 1,8 cm tiefe Schicht mitten zwischen den 5 cm voneinander entfernten Platten bestrahlt. Bei Nr. 179 und 181 wurde eine Schicht von 1 cm Tiefe unmittelbar an einer Elektrode bei 3 und 6 cm Plattenabstand bestrahlt.

Ich sah mich daher genötigt, nach einem Plattenmaterial zu suchen, das möglichst wenig Sekundärstrahlen aussendet. Bei der Prüfung der verschiedenartigsten Stoffe durch Beobachtung ihrer Wirkung auf einen Fluoreszenzschirm zeigte sich sofort, daß Papier bei weitem die schwächsten Sekundärstrahlen auch in unmittelbare Nähe aussendet, selbst dann noch, wenn es mit Glycerin getränkt ist.<sup>1)</sup> Nach wochenlangem Probieren gelang es mir, Papierkondensatoren herzustellen, indem ich



1) Bei Benutzung vorwiegend weicher Primärstrahlen.



bei Al rührt daher, daß ich zur Zeit dieser Messungen die Röntgentechnik besser beherrschte.

Die Ausführung des Kondensators ist aus Fig. 8 ersichtlich. Zwischen den Zinkplatten *Zn* ist eine Scheibe *B* aus glyzerinbefeuchtetem starken Zeichenpapier eingeklemmt, deren streifenförmig ausgefranster Rand (vgl. auch Taf. VI) zu einem Zylindermantel *M* aufgebogen ist und nur dazu dient, die direkte leitende Verbindung mit dem gleichfalls ausgefransten Rand des Seidenpapierüberzuges *S* zu bilden. Der steife Pappzylinder *C*, über den das Seidenpapier gespannt ist, ist auf die Zinkplatte mit Syndetikon aufgeleimt und sein freier Rand sorgfältig eben geschliffen.

Das Seidenpapier, ein außerordentlich zähes, schmiegsames und lochfreies Kopierpapier von Soennecken-Bonn wurde zunächst trocken aufgespannt, wobei die Fransen durch Gummibänder *G* an *C* festgeklemt wurden, dann mit Glyzerin mittels eines Zerstäubers besprengt und nun durch sukzessive Anziehen der Fransen wieder straff gespannt. So hält es sich monatelang stramm. Das Glyzerin, das mit einer Spur Chlorzink versetzt war (ein Tropfen konzentrierte wässrige Lösung auf 10 ccm), um Polarisierung zu vermeiden, macht das stark geleimte Papier nur sehr wenig schlaff. Die Fransenenden des Seidenpapiers und der Papierscheiben zwischen den Zinkplatten wurden mit Syndetikon zusammengeklebt und gut befeuchtet.

Der Widerstand der oberen (größeren) Seidenpapierscheibe, gerechnet von einem in der Mitte aufgesetzten Glyzerintröpfchen bis zur Zinkscheibe *Zn*, betrug etwa  $10^4$  Ohm, ist also gegen den mittleren Widerstand der Luftstrecke, dessen Minimum (bei Kurve Nr. 216)

$$R = \frac{10,72}{12,23 \cdot 10^{-10}} = 8,76 \cdot 10^9 \Omega$$

betrug, zu vernachlässigen.

Da das Glyzerin hygroskopisch ist, nimmt die Leitfähigkeit in der ersten Zeit nach der Herstellung des Kondensators zunächst zu. Im Laufe von Monaten verschwindet es jedoch, und der Widerstand des Papiers wird schließlich merklich gegen den der Luftstrecke. Dadurch tritt eine Potentialdifferenz zwischen

Mitte und Rand des Kondensatorpapiers auf, die sich in einer Deformation der  $J:V$ -Kurven bemerkbar macht in dem Sinne, daß der Anfang der Kurve geradlinig aufsteigt.<sup>1)</sup>

Das Schutzringpapier war nur am äußeren Rande aufgespannt, ohne daß es schlaff wurde oder Falten zog. Es konnte durch drei Nivellierschrauben  $P$  in die Ebene des unteren Kondensators gebracht werden. Der Zwischenraum zwischen Schutzring und unterer Kondensatortrommel betrug 3 mm, Durchmesser und Höhe der oberen Kondensatortrommel sind 19,5 und 6 cm, des Schutzringes 19,5 und 3 cm, der unteren Trommel 9,8 und 2,5 cm. Die obere Fläche wurde der unteren dadurch parallel gerichtet, daß der ganze obere Deckel des Kondensatorgerüsts (vgl. Taf. VI) an den vier Pfeilern verstellt wurde. Eine Genauigkeit von  $\frac{1}{2}$  mm konnte wohl erreicht werden. Die Auf- und Abbewegung der oberen Trommel erfolgte in der Führung  $F$  mittels der Zahnstange  $S$  und Trieb  $T$ . Um durch das Einstellen keine Zeit zu verlieren, war eine exakte Einschnappvorrichtung angebracht, die von 5 zu 5 mm feststellte.

Die Röntgenstrahlen wurden durch den Bleischirm  $Da$  so abgeblendet, daß sie die untere Kondensatortrommel nebst Schutzring etwa 2 mm tief parallel der Oberfläche durchstrahlten, und durch  $Db$  für jeden Plattenabstand so, daß die obere Kondensatorfläche soeben voll getroffen wurde (vgl. in der Figur die gestrichelten Linien). Die getroffenen Papierzylinder  $C$  gaben keine merkliche Sekundärstrahlung, was daran zu erkennen war, daß der Sättigungsstrom sich nicht änderte, wenn ein mehr oder weniger großer Teil des Papierzylinders  $C$  bestrahlt wurde, jedoch stieg der Sättigungsstrom sofort beträchtlich, wenn die Zinkplatten oder die Säulen des Gehäuses bestrahlt, oder wenn Stanniol vor oder hinter dem Kondensator in den Weg der Strahlen gebracht wurde.

Der elektrostatische Schutzmantel, mit dem das ganze Gehäuse umgeben war, mußte daher an der Ein- und Austrittsstelle der Strahlen aus glyzeringetränktem Papier her-

1) Eine große Zahl von sonst guten Kurven (über 100) war mit diesem Fehler behaftet, wie sich beim Abbauen der Apparatur herausstellte. Die Messungen mußten daher wiederholt werden.

gestellt werden. Sogar das Zinkchlorid im Glyzerin machte sich an der Disproportionalität zwischen Sättigungsstrom und Plattenabstand bemerkbar, wenn es in zu großen Mengen zugesetzt war.

Störungen durch die im Innern der Trommeln entstehenden Ionen sind nicht zu befürchten, da die Innenseiten kein Potential besitzen können. Jedoch treten zwischen dem inneren Rande des Schutzringes, der an Erde gelegt ist, und dem äußeren Rande der unteren Trommel während der Messungen infolge des Überkompensierens wechselnde Potentialdifferenzen auf, die der kleinen Trommel aus diesem etwa 3 mm tief ionisierten Raum Ladungen zuführen. In dem Augenblick, in dem die Spannung der kleinen Trommel durch Null hindurchgeht, werden indessen auch diese außerordentlich schmalen Felder zu Null. Eine Verschiebung des Nullpunktes ist daher kaum denkbar. Sie müßte sich in einer Abweichung der auf- und absteigenden Kurve bemerkbar machen.

Eine andere Erscheinung, die bei dem elektrolytischen Charakter der Pole zu erwarten war, bewirkte jedoch eine merkliche Verschiebung des Nullpunktes um etwa 0,07 Volt im ungünstigsten Falle, nämlich die Ströme, die durch die Potentialdifferenzen zwischen den Leiteroberflächen (Wasserhaut) des Kondensatorgehäuses und den Kondensatortrommeln durch die ionisierte Luft hindurchgetrieben werden. Zwischen dem zum Teil bestrahlten Rande der oberen Trommel und den nächstliegenden Gehäuseteilen (Messingsäulen und Weißblechpanzer) mögen diese Ströme beträchtlich gewesen sein, doch stören sie dort nicht, denn sie ändern weder die Ionenverteilung im Meßraum des Kondensators, noch werden sie mitgemessen. Stören kann nur der Teil dieser Ströme, der von der unteren Trommel und dem entsprechenden Teil der oberen Trommel ausgeht. Bei Annäherung beider Trommeln bis auf 3 mm war auch bei stärkster Ionisation (Röntgenröhre 1,5 Milliamp. bei Abstand 1 m) kein Strom mehr meßbar, ein Zeichen, daß zwischen den Trommeln keine merkliche Potentialdifferenz bestand und von der unteren Trommel auch kein Strom zur unteren Bodenplatte *Ka* floß. Bei größtem Abstand der Trommeln (5 cm), stärkster Ionisation, und wenn kein Meßstrom durch den Kondensator floß, betrug die im Flüssigkeitswiderstand er-



zeugte Potentialdifferenz etwa 0,07 Volt (1,2 Skalt), der Strom also

$$\frac{0,07}{5,39 \cdot 10^9} = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ Amp.}$$

Wahrscheinlich strömte ein gleiches Quantum; das sich der Messung entzog, auch von der Meßfläche der oberen Trommel nach dem Gehäuse. Der Stromkreis des durch die untere Trommel abfließenden Stromes war also: Erde-Gehäuse (*Cu* und *Sn*) mit Wasserhaut-leitende Luft-untere Trommel (*ZnCl<sub>2</sub>*-Lösung)-Zinkplatte-Flüssigkeitswiderstand-Erde.

Der Effekt wurde mit wachsendem Meßstrom im Kondensator, d. h. mit abnehmender Leitfähigkeit der Gasstrecke, schwächer. Man kann das durch Umkehren der Meßstromrichtung leicht beobachten. Der Strömungseffekt vermindert dann den Meßstrom oder vermehrt ihn. Kompensiert man das Elektrometer im einen Falle auf Null und kehrt dann den Meßstrom um, so mißt der dann auftretende Elektrometerausschlag den Effekt doppelt. Da mit wachsendem Meßstrom die Schwankungen der Ionisation immer größere Unruhe des Elektrometerfadens hervorrufen, so war der überlagerte Strom nur bis etwa 0,5  $J_m$  mit Sicherheit zu erkennen, wo er ungefähr den halben Wert wie ohne Meßstrom besaß, wie theoretisch zu erwarten:

Die Erscheinung würde sich also in der Weise äußern, daß eine Ordinatenverschiebung von abnehmendem Grade mit wachsendem  $\frac{J}{J_m}$  zustande käme ähnlich der in Fig. 10 gestrichelten und punktiert verlängerten Kurve oder deren Spiegelbild unterhalb der wirklichen  $\frac{J}{J_m} : \frac{V}{R \cdot J_m}$ -Kurve, je nach der Stromrichtung. Die Verschiebung betrug bei 5 cm Abstand der Trommeln, dem ungünstigsten Falle, z. B. bei der Kurve Nr. 224, die das stärkste  $J_m$  hat (Kompensation 20 Volt), etwa

$$\frac{0,07}{20} = 0,0035 J_m.$$

Das ist ungefähr die doppelte Größe des Durchmessers der Zeichenpunkte auf dem Papier. Immerhin würde der unterste Beobachtungspunkt der Kurve Nr. 224 statt 0,052  $J_m$  zu 0,0555  $J_m$  oder 0,0465  $J_m$  gemessen worden sein. Deshalb wurde vor jeder Kurvenmessung der Ausschlag des Elektrometers bestimmt

und diese Stellung des Fadens als Nullpunkt betrachtet auch für den oberen Teil der Kurve, wo ein so kleines Mehr oder Weniger nichts ausmacht.

#### b) Die Stromführung.

Die Durchführung des Stromes vom Kondensator nach oben und unten ist aus Fig. 8 und Taf. VI zu ersehen. Die mit dem Stück Hartgummi *H* isolierte Schaftführung *F* dient als Zuführung. Der Schaft der unteren Kondensatortrommel ist durch das Bernsteinstück<sup>1)</sup> *B* isoliert und führt auf kürzestem Wege, um die Kapazität des Leitersystems zwischen Kondensator und Widerstand möglichst klein zu halten, zum Flüssigkeitswiderstand *W*<sub>c</sub> einerseits und zum Elektrometer andererseits (auf Taf. VI ist der besseren Sichtbarkeit halber *W*<sub>c</sub> nach vorn gestellt worden).

Das Elektrometer mußte schnell und erschütterungsfrei mit dem System oder mit der Erde verbunden werden können, um den Nullpunkt jederzeit kontrollieren und das Instrument bei unvorhergesehen hohen Spannungen schnell ausschalten zu können. Die weiche Metallfeder *L*, die unmittelbar unter die Polschraube des Elektrometers geklemmt war, verband das Instrument im Ruhezustand durch den Platinkontakt *P* und den Platinstift *St*<sub>1</sub> hindurch mit der Erde. Um *L* dauernd oder momentan mit dem Meßsystem zu verbinden, konnte sie mittels der Gummibläse *Bl* pneumatisch niedergedrückt werden, bis sie den unteren Platinstift *St*<sub>2</sub> berührte. Die Feder war an der Druckstelle durch das Bernsteinklötzchen *k* von der Gummibläse isoliert, und um hier das Entstehen statischer Ladungen durch Reibung zu verhindern, trug *k* eine aufgekittete Metallplatte *m*, die durch die weiche Blattfeder *N* mit der Erde verbunden war. Auf diese Blattfeder *N* drückte die Gummibläse.

1) Bernstein in Stangen und Platten gepreßt ist für wissenschaftliche Zwecke zu ermäßigten Preise zu beziehen von der Königl. Bernsteinfabrik zu Königsberg i. Pr. Die extrareine Qualität unterscheidet sich von der zweiten (kg 80 Mk.) nur durch die etwas hellere Färbung. Die Bearbeitung auf der Drehbank geschieht mittels scharfer Holzmeißel durch vorsichtiges Schaben bei möglichst breiter Schnittfläche. Es können auch komplizierte dünnwandige Hohlkörper hergestellt, tiefe feine Löcher gebohrt, sowie dicke Stücke abgestochen werden. Gewinde dürften wohl nur auf einer Patronenbank gelingen. Das Polieren geschieht mittels Tripel und Öl.

## c) Das Elektrometer.

Das Elektrometer war nach dem Prinzip von Hankel gebaut, doch statt mit einem Goldblatt mit einem Wollastondraht von 0,01 mm Dicke ausgerüstet. Der Faden stellte sich bei der höchsten benutzten Empfindlichkeit von 0,05 Volt/Skt. in etwa 0,5 Sekunden auf Null ein, bei geringerer noch schneller.

Der Nullpunkt wanderte nach dem Einschalten der Feldspannung von  $\pm 125$  Volt erst einige Minuten um einige Skalenteile, blieb aber dann praktisch ruhig; da das Instrument vor, während und nach jeder Kurvenmessung mehrmals an Erde zurückgelegt wurde (Ruhestellung), so hatte ein langsames Wandern keine Bedeutung. Bei der geringeren Empfindlichkeit von 0,08 Volt/Skt., die bei der Mehrzahl der Kurven (Nr. 211—246) benutzt wurde, blieb der Nullpunkt von vornherein ruhig.

Die Maximalempfindlichkeit von 0,01 Volt/Skt., die durch Nähern der Feldplatten erreicht werden konnte, ohne daß der Faden labil wurde, war nur für die in Abschnitt d beschriebenen Nullmethoden verwendbar bei fortgesetzter Kontrolle des Nullpunktes. Bei Empfindlichkeiten von etwa 0,02 Volt/Skt. an abwärts waren die Ausschläge innerhalb 20 Skalenteilen proportional der Spannung.

Da es unvermeidlich war, daß der Faden bei plötzlichen Spannungsschwankungen bis an die Feldplatten anschlug, so mußten diese mit Papier überzogen werden (mittels Syndetikon), um die Zerstörung des Fadens zu verhindern. Außerdem waren zwischen den Polen der Akkumulatorenbatterie, die für eine Maximalbelastung von 0,1 Amp. gebaut war, und den Feldplatten Flüssigkeitswiderstände von etwa  $10^4$  Ohm eingeschaltet.

Die Glasscheiben des Instruments waren zur Vermeidung statischer Aufladungen mit Blechplatten hinterkleidet, die mit kleinen Ausschnitten für das Mikroskop und die Beleuchtung versehen waren.

## d) Der Flüssigkeitswiderstand.

Als Kompensationswiderstand diente eine Kapillare von Amylalkohol-Jodcadmiumlösung mit amalgamierten Cadmiumelektroden. Die Oberfläche des 50 cm langen Kapillarglas-

rohres  
Durch  
stande  
dem F  
lötet a  
waren,  
D  
von 1  
D  
einge  
Stehen  
verbun  
flächen  
abgesc  
troden  
doch  
14 T  
nach  
Pola  
spann  
beson  
liche  
war n  
erford  
es je  
ausge  
schien  
rend  
durch  
des S  
Beoba  
unters  
I  
von 3  
polari  
sprich  
Strom  
sation  
merk

rohres (vgl. Fig. 9) wurde durch  $\text{CaCl}_2$  trocken gehalten. Die Durchführungen  $D_1$  und  $D_2$  des Rohres durch den Korken  $K$  bestanden aus Bernstein und Hartgummi, ersteres an dem Pol nach dem Elektrometer. Die beiden Cadmiumstückchen hingen angelötet an Platindrähten, die in die Glasstopfen  $G$  eingeschmolzen waren, jedoch so, daß die Lötstellen die Lösung nicht berührten.

Der Widerstand wurde durch Strommessung beim Anlegen von 110 Volt zu  $5,39 \cdot 10^9$  Ohm bestimmt.

Die Frage nach der Polarisation der Elektroden wurde eingehend untersucht. Es zeigte sich, daß nach wochenlangem Stehen eine dauernde leicht meßbare Polarisation auftritt, die verbunden ist mit einer milchigen Trübung der Elektrodenoberflächen. Frisch

abgeschabte Elektroden zeigten jedoch selbst nach 14 Tagen keine nachweisbare

Polarisationsspannung. Eine besonders peinliche Säuberung war nicht einmal erforderlich. Da es jedoch nicht ausgeschlossen erschien, daß während des Strom-

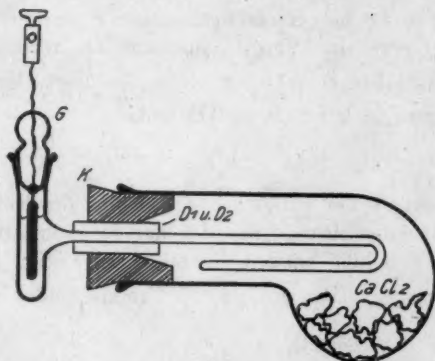


Fig. 9.

durchganges eine Polarisation auftrat, die nach dem Aufhören des Stromes so schnell wieder verschwand, daß sie sich der Beobachtung entzog, so wurde diese Frage noch besonders untersucht (näheres s. Dissert.).

Das Resultat war, daß der benutzte Flüssigkeitswiderstand von  $5,39 \cdot 10^9$  Ohm daher für den vorliegenden Zweck als polarisationsfrei bezeichnet werden kann. In letzter Instanz spricht hierfür auch noch die Übereinstimmung der gemessenen Stromkurven bei verschiedenen Maximalstromwerten. Polarisation von merklicher Größe würde sich in der Weise bemerkbar machen, daß statt

$$(1) \quad J = \frac{V_c}{W_c} \quad (\text{Fig. 2})$$

die Beziehung

$$J' = \frac{V_c - V_p}{W_c}$$

gilt, oder

$$(2) \quad J' = J - \frac{V_p}{W_c},$$

wo  $V_p$  die Polarisationsspannung bedeutet.

$J'$  ist kleiner als  $J$ . Wenn also nach 2) gemessen, aber nach 1) berechnet wird, so ergeben sich zu hohe Werte für die Ordinaten, und zwar wächst der Fehler

$$J - J' = \Delta J$$

vom Anfangspunkt der  $J:V$ -Kurve aus bis zu einem Grenzwert, wenn  $V_p$  bei einem bestimmten Stromwert  $J_p$  sein Maximum  $V_{p0}$  erreicht. Von  $J_p$  aus, das bei verschiedenen Kurven in verschiedener relativer Höhe  $\frac{J}{J_m}$  liegt, läuft die verschobene Kurve in konstantem Abstande

$$\Delta J_0 = J - J_0' = \frac{V_{p0}}{W_c}$$

oberhalb der wirklichen  $J:V$ -Kurve des Kondensators bis zum Sättigungsstrom. Bei der auf  $J_m$  reduzierten Kurve, um die es sich hier handelt, ist die Deformation komplizierter, aber geringer. Bei großem  $\frac{J}{J_m}$  unterscheidet sich

$$\frac{J}{J_m} \quad \text{von} \quad \frac{J + \Delta J_0}{J_m + \Delta J_0}$$

nur sehr wenig.

Mit abnehmendem  $\frac{J}{J_m}$  macht sich  $\Delta J_0$  immer mehr bemerkbar, der vorgetäuschte Relativwert des Stromes wird größer als  $\frac{J}{J_m}$ , um so schneller, je größer  $\Delta J_0$ . Von dem Stromwert  $J_p$  ab, unterhalb dessen  $V_p$  abnimmt, und mit ihm  $\Delta J - \frac{V_p}{W_c}$ , bleibt die relative Abweichung bis  $J = 0$  ungefähr konstant. In Fig. 10 ist der Verlauf einer  $\frac{J + \Delta J_0}{J_m + \Delta J_0} : V$ -Kurve (gestrichelt) und einer  $\frac{J'}{J_m} : V$ -Kurve skizziert. Die punktierte Verlängerung der gestrichelten Kurve schneidet die  $J$ -Achse im Punkte  $\frac{\Delta J_0}{J_m + \Delta J_0}$ .

Man sieht, daß die gestrichelte Kurve einen Verlauf hat, der dem Verlauf der experimentell ermittelten Kurve (vgl. Taf. VII) ähnlich ist. Diese braucht nur ein wenig nach links transformiert zu werden, so daß ihr oberer Teil auf die Miesche Kurve zu liegen kommt. Der Wert  $\Delta J = \frac{V_p}{W_c}$  müßte jedoch sehr groß sein, um eine so starke Deformation zu erklären. Vor allem aber würde die Art der Deformation bei Kurven von verschiedenem  $J_m$ -Wert verschieden sein, da der Wert  $\frac{J_{p0}}{J_m}$  jedesmal anders ist. Da  $V_c$  zwischen 2 und 20 Volt schwankt, so müßten die Unterschiede bei merkbarem  $\Delta J$  wahrnehmbar sein. Die Kurven stimmen jedoch vorzüglich überein. Es ist

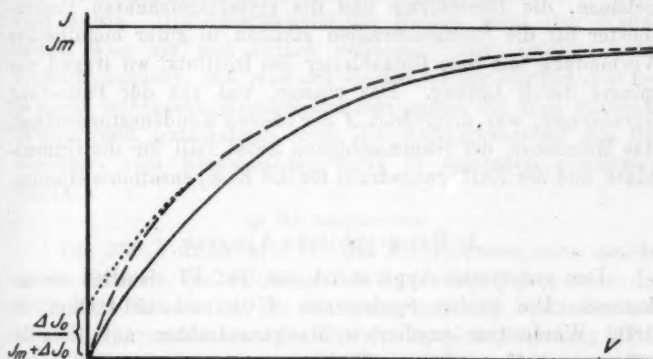


Fig. 10.

daher auch aus dieser Überlegung auf die Polarisationsfreiheit des Flüssigkeitswiderstandes zu schließen.

Eine andere Störung könnte indessen in dem Widerstand noch auftreten, nämlich die langsame Auf- und Entladung der Glaswände. Sie würde sich darin äußern, daß der Spannungsnulldpunkt sich nicht praktisch gleichzeitig mit der angelegten Kompensationsspannung verschöbe. Denselben Effekt ruft die langsame Einstellung des Feldes (Ionenverteilung) im Kondensator bei schneller Spannungsänderung hervor. Der Elektrometerfaden hinkt nach und wandert noch ein Stück weiter, wenn man die Spannung plötzlich konstant macht. Es ergab sich, daß bei einer Meßgeschwindigkeit von 3 Minuten für eine

Kurve bis etwa  $0,95 J$  hinauf solche Störungen nicht auftraten. Sie machen sich sofort dadurch bemerkbar, daß die hin und zurück gemessenen Kurven (bei zu- und abnehmendem Strom) voneinander abweichen.

#### e) Gehäuse und Panzer.

Die ganze Anordnung, Kondensatorgehäuse und der darunterliegende Raum für Elektrometer und Flüssigkeitswiderstand, war auf allen Seiten sorgfältig elektrostatisch gepanzert und gegen Luftströmungen geschützt. Die einzelnen leicht abnehmbaren Blechplatten, das Elektrometer- und Kondensatorgehäuse, die Bleischirme und die glyzeringetränkten Papierfenster für die Röntgenstrahlen standen in guter metallischer Verbindung mit dem Blitzableiter des Instituts, wo irgend zugänglich durch Lötung. Das einzige, was aus der Panzerung herausragte, war der Schaft *A* der oberen Kondensatortrommel, das Mikroskop, der Gummischlauch nebst Ball für die Gummiblaste und der Zuführungsdraht für die Kompensationsspannung.

#### f) Der graphische Apparat.

Der graphische Apparat ist auf Taf. VI deutlich zu erkennen. Die beiden Spulen von 4701 und 4514 Ohm bei 1800 Windungen oxydierten Manganindrahtes auf Emaille-*röhren* von 45 cm Länge (Ruhstrat) wurden durch Tränken in Paraffin widerstandsfähiger gegen elektrische und mechanische Veränderungen gemacht. Eichungen vor und nach einer großen Reihe von Messungen ergaben völlige Übereinstimmung. Die Schienen für die Gleitkontakte wurden sorgfältig isoliert und die Schiene der Stromspule  $G_2$  aus besonders kräftigem Dreikantmessing hergestellt.

Besondere Sorgfalt wurde auf die starre Kuppelung des Spannungsgleitkontaktes mit dem Wagen für das Zeichenpapier verwendet, sowie auf dessen feste Führung auf Schienen, die gleichzeitig das Gerüst für den ganzen Apparat bildeten. Der tote Gang des Wagens, d. h. das Nachbleiben der dem Kontakt gegenüberliegenden Wagenecke, betrug doppelt gerechnet 1 mm, ist also bei der Gesamtgröße der Zeichenfläche von 380 : 380 mm zu vernachlässigen.



Die Gleitkontakte selbst wurden durch Federn so gegen die außen blankgeschabten Spulen gedrückt, daß sie sich in der Gleitrichtung nicht biegen konnten. Die Kontaktspitzen bestanden aus 0,5 mm Platindraht, der höchstens zwei Windungen, von denen 4,7 auf 1 mm Spulenlänge entfallen, berührte.

Der Antrieb des Wagens erfolgte mittels der auf Taf. VI links und rechts unter dem Zeichenwagen sichtbaren Leitspindel, deren Mutter unter der Wagenplatte in der Nähe des Gleitkontaktes in Leder aufgehängt war, durch einen kleinen Motor (auf Taf. VI ist nur noch seine Riemenscheibe neben deren Bremse sichtbar), dessen Geschwindigkeit durch eine mit dem Knie zu betätigende mechanische Bremse reguliert wurde. Die Ausschaltung des Motors, wenn der Wagen seinen Weg hin und zurück vollendet hatte, erfolgte automatisch dadurch, daß eine der beiden an der Vorderkante des Wagens sichtbaren Klemmschrauben gegen die vorn stehende Wippe stieß, automatisch, weil die Aufmerksamkeit des Beobachters vom Elektromotor völlig in Anspruch genommen wurde.

g) Stromquellen.

Die 250 Volt-Batterie für das Elektrometer, eine gleichstarke Batterie zur Speisung der Spannungsspule, sowie die 1700 Volt-Batterie für die Sättigungsspannung bestanden aus kleinen Akkumulatorenzellen für 0,1 Ampère Belastung. Die Stromspule wurde von größeren transportablen Zellen gespeist. Alle Spannungen wurden vor jeder Messungsserie kontrolliert. Der Anker des 1,75 PS-Motors zum Betriebe der Influenzmaschine wurde zwecks gleichmäßiger Leistung von einer unabhängigen Institutsbatterie von 30 großen Zellen gespeist, das Feld dagegen von der städtischen Zentrale. Der Motor zum Betriebe des graphischen Apparates wurde mit einer zweiten großen Institutsbatterie von 30 Volt gespeist.

h) Röntgenröhre und Influenzmaschine.

Die Röntgenröhre war unmittelbar vor der großen Leunerschen Influenzmaschine in 1 m Abstand von der Kondensatormitte aufgestellt und durch einen großen kastenartigen Bleischirm mit allseitig verstellbarem Diaphragma abgeblendet.

Die Influenzmaschine, ein Exemplar mit 60 rotierenden

und 60 feststehenden Glasscheiben für 5 Milliampère Leistung, war mit ihrem Antriebsmotor direkt gekuppelt und lieferte bei konstantem Verbrauchswiderstand einen vollkommen ruhigen Gleichstrom, der nur dann inkonstant wurde, wenn die Erregerbelegungen überladen wurden und sich in langen knallenden Funken nach der Maschinenachse entluden. Durch Ableitung dieser Überspannungen mittels je einer variablen Spitzenstromstrecke innerhalb der Maschine wurde diese Störung beseitigt und gleichzeitig eine sehr prompte Stromregulierung geschaffen, die während der Messungen zum Konstanthalten des Röhrenstromes (durch einen Hilfsarbeiter) diente. Das Milliampèremeter hatte seinen Platz zwischen Röhre und Influenzmaschine. Seine Glasscheibe war zur Verhütung statischer Aufladungen mit Glycerin leitend gemacht.

Der schwierigste und zeitraubendste Teil der Arbeit war die Behandlung der Röntgenröhre. Neben der langsamen Zunahme oder Abnahme des Härtegrades machten sich am unangenehmsten Zuckungen des Betriebsstromes resp. plötzliche Änderungen des Röhrenwiderstandes geltend, die von laut knisternden Entladungen auf der Oberfläche der Röhre begleitet (verursacht?) waren. Alle Versuche, diese Oberflächenladungen durch Leiter und Halbleiter kontinuierlich abzuleiten, hatten keinen dauernden Erfolg. Größere Metallflächen in nächster Nähe der Röhrenkugel brachten die Röhre zum völligen Erlöschen, gleichgültig, ob die Polspannung der Röhre 1 cm oder 5 cm Funkenschlagweite entsprach. Ableitung durch Spitzen, die entweder borstenartig ringsherum auf die Glaswand aufge kittet waren oder in umgekehrter Richtung von einem umhüllenden Drahtnetz bis dicht an das Glas reichten, waren ohne günstigen Einfluß. Leitendmachen der Glasoberfläche durch Glycerin, ganz oder streifenweise, änderten zwar den Charakter der Entladungen, verhinderten aber nicht die stoßweisen Strahlungsschwankungen. Mit zunehmendem Gebrauchsalter nach etwa 20 Stromstunden bei 0,5 Milliamp., verschwand der Effekt schließlich von selbst mehr und mehr mit zunehmender Violettfärbung des Glases, und erschien auch nicht in dem Maße wieder, wenn die Röhre ausgespült und neu evakuiert wurde. Immerhin war es Glückssache, einen Zustand der Röhre anzutreffen oder durch Belastung herzustellen,

in dem sie vollkommen ruhig leuchtete. Letzteres gilt für alle sechs benutzten Röhren, die alle für bisher<sup>1)</sup> stärkste Dauerbelastung gebaut waren (Kugelradius 20—25 cm). Die Versuche zur Verhinderung der Zuckungen sind jedoch nur an der vorwiegend benutzten Röhre von Burger<sup>2)</sup> vorgenommen worden, die mit nach außen abgeführter Metallkühlung der Antikathode versehen war und noch mit besonders großen Kühl lamellen ausgestattet wurde. Sie erwies sich für schwache und schwächste Belastungen (1,5—0,37 Milliamp.) als die günstigste. Auch eine schon vorher gebrauchte Müllersche<sup>3)</sup> Wasserkühlröhre zuckte nur wenig. Sobald die Zahl der Zuckungen pro Minute auf etwa sechs gesunken war, störten sie nicht wesentlich, da die Ionisation dann in den Zwischenzeiten genügend lange konstant blieb. Bei den Messungen wurde dafür gesorgt, daß ein markierter Beobachtungspunkt immer zeitlich zwischen zwei Zuckungen fiel, was an dem kontinuierlichen Wandern des Elektrometerfadens durch den Nullpunkt leicht erkannt werden konnte.

Die zweite Schwierigkeit der Röhrenpraxis ist die langsame Veränderung des Röhrenwiderstandes und damit des Härtegrades und der Intensität der Strahlung, deren Funktion die Ionisation ist. Die Versuche führten zu folgendem Resultat, das im Prinzip in der Röntgentechnik längst bekannt ist.

Es gibt für jedes Gebrauchsalter jeder Röntgenröhre eine Strombelastung, bei der ihr Widerstand stundenlang bis auf wenige Prozent konstant bleibt (falls ihre Antikathode diese Belastung vertragen kann). Belastet man sie weniger, so wird sie härter, belastet man sie mehr, so wird sie weicher (schlägt um). Je ausgiebiger die Röhre evakuiert worden ist (je höher die Temperatur dabei war und je länger es dauerte) und je größer ihr Arbeitsalter ist, um so höher liegt diese günstige Belastung. Diese Gesetzmäßigkeit scheint in direktem Zusammenhang mit der durch die Strömung und Strahlung in der Antikathode, der Kathode und den Glaswänden erzeugten Temperatur zu stehen. Es ist denkbar, daß bei einer bestimmten Temperatur ebensoviel Gas pro Zeiteinheit vom

1) 1910.

2) Burger, Berlin.

3) Müller, Hamburg.

Material der Röhre abgegeben wird, wie durch die Wirkung der Strömung und Strahlung „okkludiert“ wird. Dafür spricht besonders das starke Wachsen des Röhrenwiderstandes älterer Röhren, sobald sie sich nach der Benutzung wieder abgekühlt haben. Diese Erscheinung ist bei frischen Röhren kaum merklich, tritt aber bald so stark auf, daß die Influenzmaschinenspannung von 12 cm Schlagweite (zwischen Kugeln von 1 cm und 4 cm Radius) nicht ausreicht, den Stromdurchgang einzuleiten. In solchen Fällen mußte durch Regeneriervorrichtungen der Röhre Gas zugeführt werden, ein Mittel, das bei frischen Röhren einige Zeit vorhält, bei älteren dagegen soeben ausreicht, den Strom so lange in Gang zu halten, bis die kritische Temperatur erreicht ist, bei der der Strom die Röhre gleichsam selbst regeneriert. Wählt man einen zu schwachen Betriebsstrom, so wird eine alte Röhre unter Umständen in einer Minute wieder so hart, daß sie erlischt.

Auch bei zwei ganz neuen Röhren mit nach außen abgeführter Metallkühlung, die mir in entgegenkommendster Weise von einer renommierten Fabrik probeweise zur Verfügung gestellt wurden, konnte ich diese Beobachtung machen, als ich sie, um ihre Gebrauchsdauer möglichst zu verlängern, mit nur 0,4 Milliamp belastete. Schon bei der dritten Benutzung wurden sie innerhalb einiger Minuten trotz ausgiebiger vorangegangener Regeneration „knallhart“. Nachträglich erfuhr ich, daß die Röhren für hohe Belastung evakuiert worden waren. Es gehörte daher nach obiger Hypothese auch eine hohe Arbeitstemperatur dazu, so viel Gas aus ihrem Material herauszutreiben, daß sich der Härtegrad konstant hielt. Es wurde dann vom Fabrikanten eine dritte Röhre für so geringe Belastung, wie ich sie brauchte, extra angefertigt, d. h. bei niedrigerer Temperatur kürzere Zeit evakuiert. Leider wurde jedoch auch dieses Exemplar zu schnell hart.

Ich möchte diesen Mißerfolg jedoch auf den in der Röntgentechnik unbekannten Betrieb mit Influenzmaschinengleichstrom zurückzuführen, der andere Eigenschaften besitzt als der mit Induktor, hauptsächlich wegen des vollkommenen Fehlens entgegengesetzt gerichteter Ströme, die trotz der Ventiliröhren nicht völlig zu vermeiden sind. Für Induktorbetrieb werden Röhren für beliebig geringe Belastung gebaut

und sind bei dieser Belastung ebensolange konstant wie die für hohe. Die drei Röhren besaßen außerdem sehr große Kupferflächen an der Antikathode, während die von Burger und Müller nur kleine Platinflächen hatten.

Die Versuche, die Regeneriervorrichtung während des Betriebes der Röhre dauernd in Tätigkeit zu lassen, ergaben nicht voll befriedigende Resultate. Die Benutzung des Influenzmaschinenstromes zu diesem Zwecke unter Vorschaltung von regulierbaren Spitzenstromstrecken und Flüssigkeitswiderständen verursachte ein fortwährendes Flackern der Röhre und verbot sich daher ganz und gar. Dagegen ist ein von dem Influenzmaschinenstrom unabhängiger Induktorstrom zum Betriebe der Regeneriervorrichtung zur Not brauchbar. Die Kurven Nr. 200—210 wurden bei dieser Hilfsvorrichtung aufgenommen. Der Induktor wurde automatisch durch den Influenzmaschinenmotor etwa alle 10 Sekunden einen Moment eingeschaltet. Durch Regulieren des Primärstromes konnte die Gasabgabe der regenerierenden Substanz (gashaltige Kohle oder Asbest) richtig dosiert werden. Allerdings haben diese Stoffe die Eigenschaft, unterhalb einer bestimmten Erregungsspannung gar kein Gas abzugeben, oberhalb dieses Grenzwertes aber plötzlich sehr viel. Das richtige Maß wird daher am besten durch die Zahl der Stromstöße pro Minute getroffen.

Das sicherste Mittel zum Konstanthalten des Härtegrades der Röhren bleibt jedoch der Betrieb mit der günstigsten Stromstärke, die für die beiden zu den vorliegenden Messungen benutzten Röhren (Burger und Müller) etwa 1,2—1,5 Milliamp. betrug. Die Röhren leuchteten dann nach etwa halbstündiger Brenndauer so ruhig wie Glühlampen und machten eine Regulierung durch den Hilfsarbeiter überflüssig. Die Burgerröhre besaß vor der Messung der Kurve Nr. 228 ein Gebrauchsalter von 2 Milliamp.-Stunden nach der dritten Ausspülung und Neu-evakuierung. Die Müllerröhre, mit der die Kurven Nr. 212 bis 225 gemessen wurden, war noch nicht aufgeschnitten worden, aber schon länger im Betriebe gewesen. Nach jeder zweiten Kurve wurde ihr Spülwasser ersetzt. Die Kühllamellen der Burgerröhre wurden im Gebrauch so heiß, daß man sie mit der Hand nicht ohne Schmerz berühren konnte. Die Röhren waren meistens 1—1½ Stunde mit kurzen Pausen im Betrieb.

§ 4. Zusammenstellung der Formeln, praktische Durchrechnung und fertige Tabellen.

Eine nähere Diskussion der bisher bekannten theoretischen Ableitungen der Sättigungsstromkurve findet sich bei Seeliger (l. c.). Es möge hier nur eine übersichtliche Zusammenstellung der einfachen Näherungsformeln sowie die genaue Rechnung nach Seeliger gegeben werden.

Die Formeln lauten, wenn gesetzt wird

$$J/J_m = i \quad \text{und} \quad \frac{V}{R \cdot J_m} = f,$$

$$f = \frac{i}{\sqrt{1-i}} \quad \dots \dots \dots \text{J. J. Thomson (1900)} \\ \text{gültig für } i > 0,99 \\ \text{(homogenes Feld).}$$

$$f = \frac{C_2}{\sqrt{i}} \frac{i}{\sqrt{1-i}} \quad \dots \dots \dots \text{Mie (1904) Gleich. II,} \\ \text{für Luft } \begin{cases} \text{gültig für} \\ i > 0,7 \\ C_2 = 0,828 \end{cases}$$

$$f = i + C_1 \cdot i^2 \quad \dots \dots \dots \text{Mie (1904) Gleich. I,} \\ \text{für Luft } \begin{cases} \text{gültig für} \\ i < 0,6 \\ C_1 = 1,057 \end{cases}$$

$$f = i + C' \cdot i^2 \quad \dots \dots \dots \text{Seeliger (1910) Glch. I,} \\ \text{für Luft } \begin{cases} \text{gültig für} \\ i < 0,6 \\ C' = 1,08 \end{cases}$$

$$f = i^2 \xi_m \sqrt{\xi_m} \left( \frac{1}{\xi_m - 1} - \frac{C''}{(\xi_m - 1)^2} \right) \quad \dots \dots \text{Seeliger, Gleich. II,} \\ \text{gültig für } i > 0,94 \\ \text{für Luft } C'' = 0,059 \\ \xi_m = f(i).$$

Für  $\xi_m > 10$  gilt angenähert

$$\frac{J_m}{J} = \frac{1}{i} = \xi_m \left( \frac{1}{\xi_m - 1} + \frac{\alpha_1}{(\xi_m - 1)^2} + \frac{\alpha_2}{(\xi_m - 1)^3} \right), \\ \alpha_2 = -\frac{15 k^2 + 1}{6(1 - k^2)},$$

$$\alpha_s = - \frac{\frac{4}{3} \left( \frac{\mu}{2} - k^2 \right) (3k^2 + 1) + k^4 (1 - k^2)}{(1 - k^2)^2}$$

$$k = \frac{\bar{u}_1 - u_2}{u_1 + u_2} = 0,16 \text{ für Luft,}$$

$$\mu = \frac{2e \cdot v}{\alpha} = 1,754 \text{ „ „ (Seel. l. c. p. 14)} \\ \text{(Heaviside-Einheiten).}$$

Für  $\xi_m = 10$  ist

nach diesen Näherungsformeln  $i = 0,94$ ,  $f = 3,085$ ,

nach der genauen Rechnung  $i = 0,937$ ,  $f = 3,1532$ .

Für  $f = 3,1532$  ist

nach Mie  $i = 0,935$ ,

nach Thomson  $i = 0,914$ .

Die Thomsonsche Kurve weicht also von der strengen Charakteristik beträchtlich ab, wie auch auf Taf. VII zu erkennen ist.

Die Formel II von Mie unterscheidet sich von der Thomsonschen durch den Faktor  $\frac{C_1}{\sqrt{i}}$ . Dort, wo  $\frac{C_1}{\sqrt{i}} = 1$ , kreuzen sich beide, für Luft bei  $i = 0,685$ .

Die Konstante  $C_2$  berechnet sich direkt aus

$$C_2 = \sqrt{\frac{2}{3(1-x^2)}}, \quad \text{wo } x = \frac{\bar{u}_A - u_K}{u_A + u_K}.$$

Für andere Gase als Luft kommt zu der Formel II von Mie noch der Korrektionsfaktor

$$\left[ 1 - \frac{4-\lambda}{10} (1-i) \right]$$

hinzu, der bei Luft vernachlässigt werden kann, weil

$$\lambda = \frac{(u_A + u_K)e}{\alpha \cdot \epsilon_0}$$

dann nahe den Wert 4 hat (s. unten).  $\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante des Äthers.

Die Berechnung von  $C_1$  für Gleichung I von Mie ergibt sich aus folgendem Schema, in dem die von Mie benutzten Ionenkonstanten eingesetzt sind  $\left( \bar{u}_A = 1,85; \bar{u}_K = 1,34 \frac{\text{cm/sec.}}{\text{Volt/cm}} \right)$ .



$$\kappa = \frac{u_A - u_K}{u_A + u_K} = 0,15987 \quad \lambda = \frac{c}{\alpha} \cdot \frac{u_A + u_K}{e_0} = 3,5526.$$

$$c = \lambda^{\frac{1}{1-\kappa}} = 5,83756.$$

$$\frac{1}{\delta_A} = - \left( \frac{1-\kappa}{2\kappa} \cdot \frac{c-1}{\lambda} + \frac{c}{\lambda} - \frac{1}{c-1} \right) \quad \delta_A = -0,19943$$

$$c_{0A} = c(1 + \delta_A) = 4,67327$$

$$a_{1A} = \frac{2\lambda}{(1+\kappa)(c_{0A}-1)} = 1,66767$$

$$\alpha_{1A} = \frac{\sqrt{c_{0A}} + 1}{2\sqrt{c_{0A}}} \cdot a_{1A} = 1,21955$$

$$a_{2A} = \frac{a_{1A}}{2} \left( a_{1A} - \frac{1}{1-\kappa} \right) = 0,39805$$

$$\alpha_{2A} = \frac{\sqrt{c_{0A}} + 1}{2\sqrt{c_{0A}}} \left( a_{2A} + \frac{\sqrt{c_{0A}} - 1}{4c_{0A}} a_{1A}^2 \right) = 0,41749$$

$$\eta_A = \frac{\alpha_{1A}}{2\sqrt{\alpha_{2A}}} = 0,94373$$

$$\psi(\eta_A) = \eta_A \left( 1 - \frac{\eta_A^2}{3} \right) + \frac{\eta_A^5}{2} \left( \frac{1}{5} - \frac{\eta_A^2}{21} \right) + \frac{\eta_A^9}{24} \left( \frac{1}{9} - \frac{\eta_A^2}{55} \right) = 0,72489$$

$$C_A = \frac{\sqrt{c_{0A}} - 1}{\sqrt{\alpha_{2A}}} \cdot e^{\eta_A^2 \left( \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \psi(\eta_A) \right)} = 0,70685$$

$e$  = Grundzahl d. nat. Log.

$$\frac{1}{\delta_K} = \frac{1+\kappa}{2\kappa} \cdot \frac{c-1}{\lambda} - \frac{c}{\lambda} + \frac{1}{c-1} \quad \delta_K = 0,28547$$

$$c_{0K} = c(1 + \delta_K) = 7,50393$$

$$a_{1K} = \frac{2\lambda}{(1-\kappa)(c_{0K}-1)} = 1,30033$$

$$\alpha_{1K} = \frac{\sqrt{c_{0K}} + 1}{2\sqrt{c_{0K}}} \cdot a_{1K} = 0,88751$$

$$a_{2K} = \frac{a_{1K}}{2} \left( a_{1K} - \frac{1}{1+x} \right) = 0,28488$$

$$a_{2K} = \frac{\sqrt{c_{0K}} + 1}{2\sqrt{c_{0K}}} \left( a_{2K} + \frac{\sqrt{c_{0K}} - 1}{4c_{0K}} \cdot a_{1K}^2 \right) = 0,26132$$

$$\eta_K = \frac{a_{1K}}{2\sqrt{a_{2K}}} = 0,86808$$

$$\psi(\eta_K) = \eta_K \left( 1 - \frac{\eta_K^2}{3} \right) + \frac{\eta_K^5}{2} \left( \frac{1}{5} - \frac{\eta_K^2}{21} \right) + \frac{\eta_K^9}{24} \left( \frac{1}{9} - \frac{\eta_K^2}{55} \right) = 0,69162$$

$$C_K = \frac{\sqrt{c_{0K}} - 1}{\sqrt{a_{2K}}} \cdot e^{\frac{\eta_K^2}{2}} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \psi(\eta_K) \right) = 1,40674$$

$$C_1 = \frac{C_A + C_K}{2} = 1,05679.$$

Die Berechnung von  $C_1$  nach diesen Formeln für andere Konstanten ergibt:

	Luft	CO <sub>2</sub>	H
$\bar{u}_A$	1,87	0,81	7,95
$+$			
$\bar{u}_K$	1,36	0,76	6,70
$\lambda$	3,597	1,6985	18,26
$x$	0,1579	0,08185	0,0854
$c$	5,8887	3,626	21,627
$C_A$	0,714	0,65763	1,918
$C_K$	1,4085	0,7585	2,75
$C_1$	1,06122	0,70805	2,334

Die beiden Durchrechnungen für Luft sowie die für CO<sub>2</sub> wurden mit 7stelligen Logarithmen, die für H mit einem Rechenschieber von 50 cm Länge ausgeführt. Mie errechnet für Luft den Wert  $C_1 = 1,04$ , Seeliger für das gleichbedeutende  $C'$  den Wert 1,08. Dieser Unterschied, der durch obige genaue Rechnung ( $C_1 = 1,05677$ ) noch verringert wird, ist praktisch ohne Bedeutung, da  $C_1$   $i^2$  im Gültigkeitsbereich der Formel klein gegen  $i$  ist. In der folgenden Tabelle ist  $C_1$  für Luft

gleich 1,04, für  $\text{CO}_2$  gleich 0,709, für H gleich 2,334 gesetzt worden.

Die Werte zwischen den horizontalen Strichen sind graphisch interpoliert. Bei H sind die direkt berechneten Werte beider Formeln neben die interpolierten geschrieben worden.

Tabelle der theoretischen Kurven nach Mie.

$10 \frac{J}{J_m}$	$10 \frac{V}{2R \cdot J_m}$			
	Luft	$\text{CO}_2$	H	
0,4	0,21	0,205	0,218	
0,6	0,48	0,31	0,342	
1,0	0,55	0,585	0,616	
1,4	0,80	0,77	0,93	
2,0	1,21	1,14	1,47	
2,6	1,65	1,54	2,09	
3,0	1,97	1,82	2,55	
3,5	2,39	2,18	3,18	
4,0	2,83	2,56	3,80	3,865
4,5	3,30	2,97	4,47	4,61
5,0	3,80	3,41	5,15	5,416
5,5		3,92	5,90	
6,0	4,92	4,47	6,64	7,2 7,89
6,5	5,56	5,10	7,46	8,36
7,0	6,31	5,80	8,33	9,2 8,95
7,5	7,17	6,67	9,30	9,63
8,0	8,28	7,78	10,44	10,54
8,4	9,48	9,00	11,53	
8,8	11,2	10,74	13,00	
9,0	12,42	11,96	14,05	
9,2	14,04	13,57	15,50	
9,3	15,10	14,62	16,42	
9,4	16,40		17,62	
9,5	18,05	17,52	19,15	
9,6	20,3	19,8	21,22	
9,7	23,53	23,1	24,3	
9,8	29,00		29,5	
9,9	41,20		41,3	
9,96	64,7			
9,99	131,0			

Die Berechnung der Konstanten  $C'$  von Seeliger erfordert weit größere Mühe. Es sind im folgenden die Bezeichnungen von Seeliger übernommen worden, nur ist statt  $i$  und  $J$  bei Seeliger das bisher benutzte  $J$  und  $J_m$ , das von Mie übernommen ist, geschrieben worden. Ferner sind die Indizes A und K, 1 und 2, + und - einheitlich durchgeführt und Druckfehler, die die Benutzung der Seeligerschen Arbeit sehr erschweren, nach Möglichkeit ausgemerzt worden. Alle Integrale sind positiv zu rechnen.

Es ist

$$C' = \frac{1-k^2}{4\mu} \int_{\xi_K}^{\xi_A} \frac{\sqrt{\xi}-1}{\eta} d\xi.$$

$\xi_A$  gehört zu dem Grenzwert von  $\eta +$ ,

$$\eta_A = \frac{\bar{u}_1 + \bar{u}_2}{u_1} = 1,727 \text{ (für trockene Luft).}$$

$\xi_K$  gehört zu dem Grenzwert von  $\eta -$ ,

$$\eta_K = -\frac{\bar{u}_1 + \bar{u}_2}{u_2} = -2,38.$$

$k$  und  $\mu$  haben dieselbe Bedeutung wie oben in der Näherungsformel p. 817.

Zwischen  $\xi$  und  $\eta$  besteht die Beziehung (vgl. Seeliger l. c. Fig. 3).

$$(1) \begin{cases} \eta + = \eta_0 + k \cdot \eta_1, \\ \eta - = \eta_0 - k \cdot \eta_1. \end{cases}$$

$$(2) \quad \eta_0^2 = \frac{4}{2\mu-1} (\xi + 2\mu - 1) \left[ 1 - \frac{(\xi_m + 2\mu - 1) \xi^{\frac{1}{2\mu}}}{(\xi + 2\mu - 1) \xi_m^{\frac{1}{2\mu}}} \right].$$

$$(3) \quad \eta_1 = \frac{\xi^{\frac{1}{2\mu}}}{\mu \eta_0} \int_{\xi_m}^{\xi} \frac{\eta_0}{\xi^{\frac{1+2\mu}{2\mu}}} d\xi.$$

$\xi_m$  hat bei dieser Berechnung von  $C'$  den Wert 1 (vgl. unten).

Nach (2) wird zunächst eine  $\xi:\eta_0$ -Tabelle aufgestellt, ausgehend von  $\xi = \xi_m$  steigend, bis  $\eta_0$  den Wert  $\eta_K$  überschritten hat. Dann wird zu jedem  $\eta_0$  der Tabelle das zugehörige  $\eta_1$  nach (3) berechnet, indem das Integral jedesmal erstreckt wird bis zu dem Wert von  $\xi$ , der zu dem betreffenden  $\eta_0$  gehört. Durch Addieren oder Subtrahieren der verschiedenen  $k\eta_1$  zu den zugehörigen  $\eta_0$  nach (1) wird  $\eta +$  und  $\eta -$  gefunden und unter Benutzung dieser Zahlen das Integral in der Gleichung für  $C'$  numerisch quadriert.

Die strenge Charakteristik des Stromes von  $0 - J_m$  wird dargestellt durch die Gleichung

$$(4) \quad \frac{V}{R \cdot J_m} = \left( \frac{J}{J_m} \right)^2 \frac{1-k^2}{4\mu} \int_{\xi_K}^{\xi_A} \frac{\sqrt{\xi}}{\eta} d\xi.$$

$\xi$  und  $\eta \pm$  berechnet sich nach den Formeln (1), (2) und (3), doch ist  $\xi_m$  in diesem allgemeinen Falle eine Funktion von  $J/J_m$ . Zu jedem Punkte  $J/J_m$  der Kurve gehört ein bestimmtes  $\xi_m$  und damit eine besondere  $\xi:\eta \pm$ -Tabelle (vgl. Seeliger, Fig. 3 u. 4 u. p. 828).

Es gilt

$$(5) \quad \frac{J_m}{J} = \frac{1-k^2}{4\mu} \int_{\xi_K}^{\xi_A} \frac{d\xi}{\eta}.$$

Für ein gewähltes  $\xi_m$  kann hieraus das zugehörige  $J/J_m$  bestimmt werden. Auf p. 57 bei Seeliger ist die Funktion  $J/J_m:\sqrt{\xi_m}$  gezeichnet und einige Punkte sind tabellarisch angegeben (für trockene Luft). Die Tabelle lautet, um zwei von mir berechnete Punkte vermehrt:

$\xi_m$	$J/J_m$
1,04	0,406
1,30	0,576
2,00	0,728
4,00	0,8572
10,00	0,937
11,00	0,949

Für  $\xi_m > 10$  kann auch die Näherungsformel p. 816 (p. 57 bei Seeliger) benutzt werden.

Die genaue Berechnung eines Punktes der Charakteristik ist demnach in folgender Weise auszuführen: Es wird zunächst nach Tabelle IV ein  $\xi_m$ -Wert ausgesucht, bzw. interpoliert, dessen  $J/J_m$ -Wert in dem gewünschten Bereich der Kurve liegt. Auch für andere Gase bietet die Tabelle einen Anhalt. Dann wird nach (1), (2) und (3) unter Benutzung dieses Wertes  $\xi_m$  eine  $\xi: \eta \pm$ -Tabelle berechnet, wie oben angegeben. Mit Hilfe dieser Tabelle kann nun das Integral in (5) numerisch ausgewertet werden, doch müssen die beiden Teile des Integrals von  $\xi = \xi_m$  bis etwa  $\xi = \xi_m + 0,1$ , wo  $\frac{1}{\eta \pm}$  unendlich groß wird, durch direkte Integration bestimmt werden. Für  $\xi_m > 1,3$  kann  $\eta$  in diesem Bereiche dargestellt werden durch das erste Glied einer Reihe

$$(6) \quad \eta = a_1 x + a_2 x^3 \dots \quad (\text{Seeliger p. 27}),$$

$$\text{wo} \quad x = \sqrt{\xi - \xi_m}$$

$$\text{und} \quad a_1 = \sqrt{\frac{2(\xi_m - 1)}{\mu \xi_m}}.$$

Die Lösung jedes dieser beiden Teile des Integrals lautet:

$$(7) \quad \int_{\xi_m}^{\xi_m + 0,1} \frac{d\xi}{\eta \pm} = 2 \sqrt{\frac{(\xi - \xi_m) \xi_m \cdot \mu}{2(\xi_m - 1)}}.$$

Ist  $J/J_m$  auf diese Weise bestimmt, so wird es in Gleichung (4) eingesetzt. Das Integral dieser Gleichung muß gleichfalls numerisch quadriert werden. Auch hier kann für den Bereich  $\xi_m > \xi > \xi_m + 0,1$ , wo  $\frac{\sqrt{\xi}}{\eta \pm}$  unbegrenzt wächst, direkt integriert werden unter Benutzung der Beziehung (6). Die Lösung lautet:

$$(8) \quad \int_{\xi_m}^{\xi_m + 0,1} \frac{\sqrt{\xi}}{\eta \pm} d\xi = \frac{\eta \pm}{a_1^2} \sqrt{\xi_m + \frac{\eta^2 \pm}{a_1^2}} + \frac{\xi_m}{a_1} \ln \frac{\eta \pm}{a_1} + \sqrt{\xi_m + \frac{\eta^2 \pm}{a_1^2}}.$$

Hier kann statt  $\eta +$  und  $\eta -$  einfach beide Male  $\eta_0$  gesetzt werden. Die Werte von (7) und (8) sind also einfach doppelt zu nehmen.

Es mögen zwei  $\xi: \eta \pm$ -Tabellen, sowie die Werte der Integrale für drei Punkte der Charakteristik, die ich unter Zugrundelegung derselben Konstanten, wie sie Seeliger be-

nutzt hat, ausgewertet habe, hier angeführt sein. Die Rechnungen wurden zum Teil mit 7 stelligen Logarithmen, die Quadraturen nach der Simpsonschen Regel ausgeführt.

Die Konstanten lauten:

$$\begin{aligned} k &= 0,16, & \eta_A &= 1,727, \\ \mu &= 1,754, & \eta_K &= -2,38, \\ & & \frac{1-k^3}{4\mu} &= 0,13888. \end{aligned}$$

Die einzelnen Funktionen wurden in großem Maßstab graphisch aufgetragen (mittels biegsamer Lineale), um eine Kontrolle zu haben und um für die Quadratur noch einige Punkte interpolieren zu können, die in den Tabellen p. 825 u. 826 nicht angegeben sind.

Zusammenstellung der Resultate für 3 Punkte der Charakteristik (vgl. Taf. VII.)

	$\xi_m$		
	1,3	4	10
$\int_{\xi_K}^{\xi_A} \frac{d\xi}{\eta}$		8,40026	7,685
$2 \int_{\xi_m}^{\xi_m + 0,1} \frac{d\xi}{\eta_0}$		1,8680	1,24864
$\frac{J}{J_m}$	0,576	0,85717	0,93695
$\int_{\xi_K}^{\xi_A} \frac{\sqrt{\xi}}{\eta} d\xi$	19,968	19,5675	25,86283
$2 \int_{\xi_m}^{\xi_m + 0,1} \frac{\sqrt{\xi}}{\eta_0} d\xi$	3,005	2,7593	3,975
$\frac{V}{2 \cdot R \cdot J_m}$	0,461	0,99328	1,5766



$\xi_{\text{sum}} = 4.$ 

$\xi$	$\eta_0$	$\int_{\xi_0}^{\xi} \frac{\eta_0}{\xi^{1.285}} d\xi$	$k \cdot \eta_1$	$\eta + (\eta_0 + k \cdot \eta_1)$	$\eta - (\eta_0 - k \cdot \eta_1)$	$\frac{1}{\eta +}$	$\frac{1}{\eta -}$	$\frac{V\xi}{\eta +}$	$\frac{V\xi}{\eta -}$
4,10	0,29373	0,00814	0,00144	0,29517	0,29229	3,39	3,423	6,860	6,927
4,15	0,26008	0,00579	0,00217	0,26226	0,25791	2,761	2,795	5,6235	5,6918
4,20	0,41674	0,00889	0,00289	0,41963	0,41385	2,384	2,419	4,8838	4,952
4,25	0,46674	0,012865	0,00360	0,47034	0,46314	2,127	2,160	4,384	4,451
4,3	0,51219	0,016190	0,00432	0,51651	0,50787	1,986	1,970	4,015	4,083
4,4	0,59340	0,02454	0,00568	0,59908	0,58772	1,670	1,702	3,502	3,570
4,5	0,66560	0,03379	0,00701	0,67260	0,65860	1,487	1,519	3,154	3,220
4,6	0,73147	0,04379	0,00833	0,73980	0,72314	1,3525	1,384	2,900	2,967
4,7	0,79258	0,05439	0,00961	0,80219	0,78297	1,247	1,278	2,704	2,769
5,0	0,95551	0,08898	0,01332	0,96883	0,94219	1,033	1,061	2,309	2,373
5,4	1,14270	0,13938	0,01775	1,16045	1,12495	0,862	0,889	2,001	2,065
6,0	1,88490	0,22038	0,02888	1,40878	1,36102	0,710	0,735	1,739	1,800
$\xi_A$ 6,8945				$\eta_A = 1,72700$		0,5793		1,520	
6,9	1,69697	0,84651	0,03190	1,72880	1,66507	0,5783	0,600	1,519	1,577
7,0	1,7287	0,86088	0,03270		1,6960		0,5896	1,502	1,567
8,2	2,0886	0,52971	0,04170		2,0419		0,490		1,402
9,1	2,32226	0,65346	0,04755		2,27471		0,4398		1,326
9,2	2,3476	0,66703	0,04817		2,29943		0,435		1,319
9,5	2,4226		0,05000		2,3726		0,4217		1,299
$\xi_K$ 9,53				$-\eta_K = 2,38$			0,4202		1,2975

$\xi_m = 10.$ 

$\xi$	$\eta_0$	$\int_{\xi_m}^{\xi} \frac{\eta_0}{\xi^{1.385}} d\xi$	$k \cdot \eta_1$	$\eta + (\eta_0 + k \eta_1)$	$\eta - (\eta_0 - k \cdot \eta_1)$	$\frac{1}{\eta +}$	$\frac{1}{\eta -}$	$\frac{\sqrt{\xi}}{\eta +}$	$\frac{\sqrt{\xi}}{\eta -}$
10,10	0,3220	0,00107	0,00059	0,3226	0,3214	3,101	3,113	9,86	9,89
10,15	0,3933	0,0020	0,00090	0,3942	0,3924	2,539	2,550	8,08	8,12
10,20	0,4537	0,00307	0,0012	0,4549	0,4525	2,200	2,210	7,02	7,058
10,3	0,55626	0,00563	0,0018	0,5581	0,5545	1,792	1,804	5,75	5,787
10,4	0,6440	0,00867	0,0024	0,6464	0,6416	1,547	1,560	4,99	5,030
10,6	0,78921	0,01567	0,00355	0,79276	0,7856	1,261	1,274	4,109	4,149
11,0	1,0225	0,03267	0,0058	1,0288	1,0167	0,973	0,984	3,237	3,262
11,6	1,229	0,06357	0,0090	1,308	1,290	0,764	0,775	2,605	2,640
12,4	1,602	0,11117	0,01296	1,615	1,589	0,619	0,629	2,182	2,218
$\xi_A$ 12,726				$\eta_A = 1,727$		0,5798		2,066	
12,8	1,740	0,13697	0,01485	1,755	1,725		0,5796		2,075
13,0	1,808	0,15017	0,01574		1,7923		0,558		2,010
13,6	1,980	0,19097	0,01852		1,9615		0,510		1,880
14,6	2,250	0,26147	0,02274		2,2373		0,449		1,716
14,8	2,300	0,27587	0,0236		2,2764		0,4394		1,69
15,0	2,350	0,29031	0,0244		2,3256		0,4300		1,665
15,2	2,404	0,30483	0,02513		2,3789		0,4206		1,64
$\xi_E$ 15,207					$\eta_E = 2,38$		0,4202		1,638

0,5  
1,0  
1,5  
2,0  
2,5  
3,0  
3,5  
4,0  
4,5  
5,0

N

20

20

21

21

20

20

21

21

Tabelle I.

 $l$  = Elektrodenabstand in cm. $J_m$  = Sättigungsstrom in willkürlichen Einheiten.

Aluminiumplatten					Papiertrommeln			
$l$	$\frac{J_{m1}}{l}$	$\frac{J_{m2}}{l}$	$\frac{J_{m3}}{l}$	Mittel $\frac{J_m}{l}$ red.	$\frac{J_{m4}}{l}$	$\frac{J_{m5}}{l}$	$\frac{J_{m6}}{l}$	Mittel $\frac{J_m}{l}$ red.
0,5	4,50	2,90	3,00	102,4				
1,0	4,30	3,25	2,60	100,0	2,03	1,75	1,79	100,0
1,5	4,33	3,23	2,20	96,2				
2,0	3,82	2,80	1,92	84,1	2,045	1,74	1,81	100,5
2,5	3,52	2,64	1,80	78,4				
3,0	3,20	2,50	1,70	72,9	2,05	1,79	1,75	100,4
3,5		2,43	1,60	68,9				
4,0		2,10	1,45	60,7	2,086	1,772	1,775	99,9
4,5								
5,0					2,01	1,776	1,732	99,1

Tabelle II.

Vergleichstabelle der Kurven in Luft (§ 2c).

Nr. 200—210 gemessen am 5. Dezember 1910.

Nr. 212—225 „ „ 14. „ „

Nr. 228—237 „ „ 20. „ „

Nr.	$l$	$(u+v)^2 \cdot \frac{Q}{l^3}$	$V_p$	$10^{10} J_m$	$\frac{\alpha}{e}$
	in cm	$\frac{\text{cm}}{\text{sec.}} \cdot \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	in Volt	in Amp.	el.-stat.
207	2	101,88	5,99	3,60	3380
208	„	„	5,51	3,155	3270
216	„	„	10,72	12,23	3190
217	„	„	10,90	12,80	3150
204	3	30,2	14,00	6,16	3200
205	„	„	13,70	5,752	3280
218	„	„	25,90	21,04	3210
219	„	„	25,04	20,09	3140

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	$l$	$(u+v)^2 \frac{Q}{P}$	$V_p$	$10^{10} J_m$	$\frac{\alpha}{e}$
	in cm	$\frac{\text{cm}}{\text{sec.}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	in Volt	in Amp.	el.-stat.
202	4	12,74	24,77	7,42	3500
203	"	"	23,85	7,272	3180
220	"	"	46,80	28,60	3250
221	"	"	45,50	27,65	3180
200	5	6,52	37,0	8,72	3420
201	"	"	35,0	8,74	3050
224	"	"	69,4	32,9	3180
225	"	"	45,3	14,08	3170
228	4	12,74	32,4	14,37	3100
236	"	"	31,6	13,30	3190
237	"	"	30,6	12,36	3220
209	1	815,1	1,965	2,886	3635
210	"	"	2,02	3,04	3650
212	"	"	2,695	6,40	3165
213	"	"	2,56	5,865	3040
214	"	"	2,64	5,87	3226

## Zusammenstellung der Resultate (vgl. auch § 2c).

Die Sättigungsstromkurve für trockene Zimmerluft, die mit Röntgenstrahlen in einem glyzeringetränkten Seidenpapierkondensator mit parallelen, ebenen und kreisförmigen Elektroden von 80 qcm wirksamer Oberfläche und 2—5 cm Abstand ionisiert wurde, stimmt mit den von Mie und Seeliger abgeleiteten theoretischen Kurven von 0—0,7  $J_m$  praktisch vollkommen überein. Von 0,8—0,95  $J_m$  verläuft sie etwa 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Proz. unterhalb dieser Kurven.

Die fast ausschließlich durch die Inkonstanz der Röntgenstrahlen bedingte Ungenauigkeit aller gemessenen Kurven (vgl. den Funktionsstreifen auf Taf. VI) um diesen Mittelwert herum

beträgt nach beiden Seiten maximal  $1\frac{1}{2}$  Proz., im Mittel 1 Proz., die der glattesten Kurven etwa  $\frac{1}{2}$  Proz. Die Breite des Funktionsstreifens ist also in Ordinatenprozenten ausgedrückt im Mittel 2 Proz. (die Abszissen sind die unabhängigen Variablen).

Danach scheint die theoretische Berechnung der Kurve für die hier untersuchten Fälle bis  $0,7 J_m$  hinauf praktisch richtig und die Vernachlässigung von Diffusion zulässig zu sein. Oberhalb dieses relativen Stromwertes machen sich jedoch Erscheinungen deutlich bemerkbar, die in den Berechnungen nicht vernachlässigt werden dürfen. Berechnungen von Ionenkonstanten aus dem oberen Verlaufe gemessener Kurven unter Benutzung der bisher bekannten Theorien von Thomson, Mie, Riecke und Seeliger ergeben daher falsche Werte, aber nicht in so hohem Grade wie die von Riecke-Harms (l. c.) und Retschinsky (l. c.).

Zur Erklärung der Abweichung kann die Initialrekombination herangezogen werden. Die Möglichkeit, daß bei 1700 Volt Spannungsdifferenz zwischen den Platten irgendwelche Effekte eintreten, die den Sättigungsstrom zu hoch erscheinen lassen, etwa Stoßionisation einzelner Elektronen, entbehrt bisher der experimentellen Erfahrung. Merkwürdige Ionisation durch Stoß ist erst etwa bei 30000 Volt/cm zu erwarten. Theoretisch ist der Sättigungsstrom sogar bei den Kurven, die bei stärkster Ionisation und größtem Plattenabstand gemessen worden sind, um einige Promille zu tief gemessen. Bei Nr. 224 z. B. wird nach der Thomsonschen Formel mit 1700 Volt nur  $0,993 J_m$  erzielt.

Herrn Professor Dr. W. Kaufmann, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich vorliegende Untersuchung im experimentell-physikalischen Institut der Universität Königsberg ausführte, spreche ich meinen herzlichsten Dank für die rege Anteilnahme und Förderung der Arbeit aus. Desgleichen bin ich Herrn Dr. G. Hoffmann für seine stete Hilfsbereitschaft zu großem Dank verpflichtet.

(Eingegangen 14. April 1912.)

**6. Eine neue Hypothese über das Wesen  
der verschiedenen  
Aggregatzustände und Modifikationen;  
von Léon Schames.**

**§ 1. Einfaches Verhältnis der Energieinhalte vor und nach  
einer Zustandsänderung.**

Anlässlich einer Arbeit über die Konformität der verschiedenen Energien fiel mir das durchaus parallele Verhalten auf, das zwischen der magnetischen Energie ferromagnetischer Körper und der Wärmeenergie fester Substanzen besteht. In beiden Fällen hängt die Extensität stark von ihrer Intensität ab, als welcher im ersten Fall die magnetische Feldstärke, im zweiten die absolute Temperatur zu bezeichnen ist.

Die Extensität des Wärmeinhaltes läßt sich auf zwei Arten definieren:

1. differentiell

$$(1) \quad \frac{dE}{dT} = C$$

und 2. integral

$$(2) \quad \frac{E}{T} = X_w = \frac{1}{T} \left\{ \int_0^T C dT + L \right\}.$$

Die differentiell definierte Extensität ist die spezifische Wärme, die integral definierte Extensität wollen wir mit dem Namen „Wärmegewicht“ bezeichnen. Sie ist durch Gleichung (2) vollständig definiert;  $L$  bezeichnet hierbei die latenten Wärmen, die eventuell in den Bereich 0 bis  $T$  fallen.

Für eine Anzahl von Körper kennen wir nun durch die Untersuchungen von Nernst<sup>1)</sup> den Verlauf der spezifischen Wärmen bis zum absoluten Nullpunkt. Wenn wir nun durch graphische Integration den Energieinhalt der Körper für den

1) W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. p. 395. 1911.

Augenblick vor der Schmelzung auswerten und dann die betreffende Schmelzwärme hinzuaddieren, so ergibt sich uns das merkwürdige Resultat, daß die Energieinhalte vor und nach der Zustandsänderung sehr angenähert in einfachem ganzzahligen Verhältnis stehen. Ganz das nämliche gilt für die Verdampfung. In Tab. I haben wir für die Reihe der von Nernst untersuchten Substanzen die Energieinhalte zusammengestellt. Einige andere Stoffe, welche durch Einklammerung bezeichnet sind, konnten durch Analogieschluß mit in den Kreis der Betrachtung gezogen werden. Die benutzten Daten sind außer der zitierten Nernstschen Abhandlung dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein<sup>1)</sup> entnommen unter bestmöglicher Mittelwertbildung.

In derselben Tabelle hat auch das Verhältnis der latenten Wärme zur betreffenden Temperatur Aufnahme gefunden, wegen seiner Bedeutung für die Troutonsche Regel. Wir erkennen ohne weiteres, daß eine ähnliche Regel auch für den Schmelzpunkt gilt, wenn wir uns auf ähnliche Körper beschränken. In ein und derselben Gruppe ist das Verhältnis also beinahe konstant, es scheint langsam mit der Temperatur ein wenig zu wachsen.

Auf den Inhalt der letzten Kolumnen soll später eingegangen werden.

## § 2. Hypothese zur Erklärung des einfachen Verhältnisses der Energieinhalte vor und nach einer Zustandsänderung.

Wenn wir ohne jede Voreingenommenheit die einfachen Zahlenverhältnisse betrachten, die bei der Aggregatzustandsänderung auftreten, so drängt sich uns eine Hypothese auf, die durch ihren revolutionären Charakter zuerst viel Widerspruch hervorrufen wird. Um diesen nach Möglichkeit von vornherein zu beschränken, will ich nach kurzer Darlegung der Hypothese die Hauptpunkte besprechen, die dagegen zu sein scheinen, und will erst im Anschluß daran zeigen, in welchen anderen Gebieten sich die neue Hypothese noch anwenden läßt.

1) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen. 1905.



Tabelle I.

Substanz	m	Energieinhalt von m g				Schmelz-		Ver-		Molekularconstitution als		
		vor Schmelzen	nach Verdampfen	temp. T <sub>ss</sub>	wärme T <sub>ss</sub>	$\frac{r_{ss}}{T_{ss}}$	temp. T <sub>is</sub>	dampfungs- wärme T <sub>is</sub>	$\frac{r_{is}}{T_{is}}$	Gas	Flüssigkeit	fester Körper
(Quecksilber)	200,3	1300	1764	4400	17400	234	564	2,42	630	13000	30,6	Hg, bis ?
(Cadmium)	112	3400	4970	ca. 8000	ca. 32000	594	1570	2,64	1050	[24000]	22,8	Cd, bis ?
Zink	65,4	4000	5840	ca. 9300	ca. 37200	692	1840	2,66	1188	[28000]	23,5	Zn, bis ?
Silber	107,9	8000	10500			1235	2500	2,02				Ag
Kupfer	63,6	8560	11800			1355	2740	2,02				Cu
(Kalium)	39,15	1800	2420			331	630	1,87				K
(Natrium)	23,05	2000	2730			369,5	730	1,97				Na
Blei	206,9	3700	4900			600	1200	2,00				Pb oder Pb <sub>2</sub>
Aluminium	27,1	5530	7420			930	1900	2,04				Al <sub>2</sub>
Schwefel	32	1550	1850	3850	15450	388	300	0,77	589 <sup>1)</sup>	11600	19,7	S <sub>2</sub> -S <sub>8</sub> -S <sub>n</sub>
Bleichlorid	278	13000	18800			758	5800	7,36				S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -S <sub>n</sub>
Natrium- phosphat }	358	28000	51900			803	23900	77,4				PbCl <sub>2</sub>
Benzol	78	4840	6690	9200	16500	278	2340	8,42	853	7300	21,2	{ Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , .12H <sub>2</sub> O
Wasser	18	1360	2800	4600	14250	273	1440	5,26	373	9650	25,9	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>

1) Verdampfung bei niedrigerem Druck als dem 1 Atmosphäre.

Diese besteht darin, daß jede Zustandsänderung als Änderung der molekularen Konstitution aufgefaßt werde, und zwar soll dem festen Zustand die größere Zahl der Atome im Molekül zukommen. Nach unserer Tabelle würde das z. B. heißen, daß gasförmiges Quecksilber einatomig, flüssiges hingegen vieratomig sein soll, analog soll dem gasförmigen Benzol die Formel  $C_6H_6$ , dem flüssigen aber  $(C_6H_6)_2$  und dem festen  $(C_6H_6)_4$  zukommen.

Besonders letzteres scheint sofort zum Widerspruch herauszufordern und zwar in folgenden Punkten:

1. kontinuierlicher Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand,
2. Abhängigkeit der Verdampfungswärme vom Druck,
3. Molekulargewichtsbestimmung aus der Oberflächenspannung,
4. Unterschied zwischen bisher sogenannten assoziierenden und nicht assoziierenden Flüssigkeiten.

### § 3. Die neue Hypothese und der kontinuierliche Übergang.

Unsere Hypothese tritt insofern in Gegensatz zu der van der Waals'schen Hypothese, als diese die Abweichung der Gase von der idealen Gasgleichung in der Nähe ihrer Kondensation lediglich aus physikalischen Gründen zu erklären sucht, während wir diese vor allem in der Änderung der molekularen Konstitution begründet glauben. Wenn wir auch weit davon entfernt sind, die Leistungen der van der Waals'schen Gleichung zu unterschätzen, so müssen wir doch auf die bekannte Tatsache hinweisen, daß ihre Folgerungen oft zu direkten Widersprüchen mit der Erfahrung führen. So die Gesetze von den „korrespondierenden Zuständen“<sup>1)</sup> und das Verhältnis des kritischen Volumen zu demjenigen, das im Idealzustand an diesem Punkt herrschen würde; die van der Waals'sche Hypothese verlangt für letzteres  $\frac{3}{8} = 0,375$ , während die Erfahrung ungefähr 0,265 liefert.<sup>2)</sup>

Nach der neuen Hypothese soll der Hauptgrund der Abweichung der Gase vom idealen Zustand ein chemischer sein.

1) Vgl. B. Weinstein, Thermodynamik 1. p. 473. 1901.

2) A. Winkelmann, Handbuch der Physik 3. p. 854. 1906.

Ebenso wie die Gase mit abnehmendem Druck und steigender Temperatur die Tendenz zur Dissoziation zeigen, sollen sie mit wachsendem Druck und fallender Temperatur zur Assoziation hinstreben. Findet der Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand durch den kritischen Punkt statt, so beginnt kurz vor dem kritischen Punkt die Assoziation, die kontinuierlich fortschreitet, bis in diesem Punkt selbst das ganze Gas, also 100 Proz., assoziiert ist. War z. B. die Formel des Gases im Idealzustand  $G_2$ , so hat sich durch kontinuierliche Aggregation der Moleküle kurz vor Erreichen des kritischen Punktes die Konstitution derart geändert, daß im Augenblick des Erreichens dieses Punktes die Formel  $G_1$  besteht. Da hierbei die ganze Assoziation allmählich geschehen ist, kann von einer latenten Wärme nicht die Rede sein. Eine solche tritt erst auf, wenn der Übergang bei einer niedrigeren Temperatur als der kritischen stattfindet. Auch hierbei wird sich ein Teil der Moleküle im Moment des Eintretens der Verflüssigung schon kontinuierlich assoziiert haben, während der Rest sich dann plötzlich assoziiert. Diese Unstetigkeit des Vorganges veranlaßt das Auftreten der latenten Wärme, deren Größe im Verhältnis zum Energieinhalt nach der Umwandlung uns ein Maß dafür gibt, ein wie großer Teil der Moleküle sich bereits vor der eigentlichen Zustandsänderung assoziiert hat. Ist die latente Wärme ebenso groß wie der Energieinhalt nach der Zustandsänderung; so besagt das, daß vorher gar keine Assoziation stattgefunden hat, sondern daß die ganze Assoziation erst im Augenblick der Verflüssigung eintritt. Dieser theoretische Grenzfall könnte aber erst bei gegen Null konvergierendem Druck auftreten. In der Tat können wir aus unserer Tabelle ersehen, daß für Benzol unter Atmosphärendruck im Moment der Verflüssigung bereits 16 Proz. etwa assoziiert sind (vgl. § 5).

Aus dieser Vorstellung ergibt sich also zwanglos, daß die ganzzahligen Energieverhältnisse nicht genau, sondern nur angenähert eintreten können. Ohne weiteres ist auch die Abhängigkeit der latenten Wärme vom Druck erklärt, so daß wir die beiden ersten Punkte als erledigt betrachten dürfen.

§ 4. Die neue Hypothese und die Oberflächenspannung.

Bekanntlich ist die Oberflächenspannung durch die Eötvös-sche<sup>1)</sup> Regel mit der Molekularkonstitution der betreffenden Flüssigkeit in Zusammenhang gebracht worden. Da aber in dieser Regel eine empirische Konstante auftritt, die theoretisch gar nicht zu erklären ist, und da man andererseits von der Voraussetzung ausging, daß die normalen Flüssigkeiten sich nicht assoziieren, so können wir dieser Regel keine allzu wichtige Rolle zuschreiben. Jedenfalls hat sie uns aber darauf aufmerksam gemacht, daß es neben den normalen Flüssigkeiten auch anormale gibt, die sich in ihrer Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur unterscheiden, und als deren wichtigsten Repräsentanten wir gleich das Wasser nennen wollen. Ein weiterer Unterschied zwischen diesen beiden Klassen von Flüssigkeiten zeigt sich auch darin, daß das bereits oben erwähnte Verhältnis von kritischem Volumen zu demjenigen, das im Idealzustand an diesem Punkte herrschen würde, für alle normalen Flüssigkeiten sehr angenähert gleich dem oben genannten Mittelwert ist, während dies Verhältnis für die anormalen Flüssigkeiten stark variiert. Die Ursache scheint darin zu liegen, daß das kritische Volumen der anormalen Flüssigkeiten sich nur sehr schwer und daher sehr ungenau bestimmen läßt. So finden für Wasser zwei sonst so zuverlässige Beobachter, wie Nadejdine<sup>2)</sup> und Batelli<sup>3)</sup>, hierfür den Wert 2,33 bzw. 4,82 ccm pro Gramm. Der auffallende Unterschied dieser beiden Resultate wird vielleicht durch unsere neue Hypothese erklärlich.

Während nämlich bei den normalen Flüssigkeiten im Augenblick ihrer Kondensation ein Zusammentreten zu Doppelmolekülen stattgefunden hat, und diese Konstitution nun so lange gewahrt bleibt, als die Substanz flüssig ist, ändert sich die Konstitution der anormalen Flüssigkeiten kontinuierlich weiter, indem sich noch größere Molekülkomplexe bilden. Mithin bleibt der Zustand im Moment nach der Durchschreitung

1) R. v. Eötvös, Wied. Ann. 27. p. 452. 1886.

2) A. Nadejdine, Beibl. 9. p. 721. 1895.

3) A. Batelli, Mem. di Torino 41. p. 33. 1890.

des kritischen Punktes für normale Flüssigkeiten stationär, für anormale Flüssigkeiten aber wird sofort das Volumen weiter stark verkleinert, so daß hier die Messung sehr erschwert wird. Wenn wir nun annehmen, daß Nadejdine direkt vor Erreichen des kritischen Punktes und Batelli direkt danach beobachtet hat, so wäre der Widerspruch ihrer Resultate erklärt. Tatsächlich hält Nadejdine  $358,1^{\circ}\text{C}$ . für die kritische Temperatur des Wassers, während Batelli zu einem Wert von  $364,3^{\circ}$  gelangt ist.

Bisher war es Gebrauch, die normalen Flüssigkeiten als nicht assoziierende, die sich davon streng absondernden anormalen Flüssigkeiten als assoziierende zu bezeichnen. Wir haben erkannt, daß sich alle beide assoziieren, trotzdem bestätigt auch die neue Hypothese eine strenge Unterscheidung.

§ 5. Vergleich mit den experimentellen Daten bei Benzol und Wasser.

Benzol kann als Typus der normalen Flüssigkeiten betrachtet werden. Wenn diese bisher als nicht assoziierende bezeichnet wurden, so hat dies, wie wir gesehen, auch nach unserer Hypothese insofern Berechtigung, als die Flüssigkeitsmoleküle in ihrem ganzen Temperaturbereich dieselbe Konstitution aufweisen. Um dies zu zeigen, stellen wir für Benzol folgende Tabelle auf. Hierbei stehe die Flüssigkeit unter stark abnehmendem Druck, bis zu einer Verdampfungsstempe-

Tabelle II.

Benzol 78 g.

Verdampfungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$ .	Innere Verdampfungs- wärme	Energieinhalt		Konstitution des Benzols			
				als gesättigter Dampf		als Flüssigkeit	
		vorher	nachher	% $\text{C}_6\text{H}_6$	% $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	% $(\text{C}_6\text{H}_6)_3$	% $(\text{C}_6\text{H}_6)_4$
80	6600	9180	15780	83,7	16,3	100	0
60	7070	8400	15470	91,4	8,6	100	0
40	7470	7690	15160	98,5	1,5	100	0
20	7740	7070	14810	100	0	95	5
0	7960	6520	14480	100	0	89	11

ratur des unterkühlten Benzols von  $0^{\circ}\text{C}$ . Die Verdampfungswärmen sind nach der Formel von Regnault:

$$\lambda = 109,0 + 0,24429 t - 0,0001315 t^2$$

berechnet. Diese Formel gibt die Gesamtwärme, so daß hiervon die Flüssigkeitswärme abzuziehen ist; alsdann wurde noch der Betrag abgezogen, der zum Zurückschieben des äußeren Druckes nötig ist (pro Dampfmolekel R.T.). Die so korrigierte Größe heißt bekanntlich „innere“ Verdampfungswärme.

Wir ersehen hieraus, daß ebenso wie der Dampf kurz vor seiner Kondensation geringe Bildung von Doppelmolekülen zeigt, dies auch bei der Flüssigkeit kurz vor dem Erstarren der Fall ist. Nach unserer Hypothese wird also das Flüssigkeitsdoppelmolekül  $((\text{C}_6\text{H}_6)_2)_2$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  gleichzeitig die Formel für festes Benzol darstellen.

Als Typus der Flüssigkeiten, die mit fallender Temperatur sich immer weiter assoziieren, wollen wir Wasser näher betrachten. Sein Verhalten ist in folgender Tabelle gegeben.

Tabelle III.

Wasser 18 g.

Verdampfungs- temp.	druck ° C.	Verdampfungs- wärme mm	Energieinhalt		Konstitution des Wassers			
					als Flüssigkeit		als fester Körper	
			vorher	nachher	% $(\text{H}_2\text{O})_2$	% $(\text{H}_2\text{O})_6$	% $(\text{H}_2\text{O})_6$	% $(\text{H}_2\text{O})_{12}$
100	760	8930	4600	13530	100	0		
80	355,4	9220	4240	13460	94	6		
60	148,9	9550	3880	13430	85	15		
40	54,9	9800	3520	13320	74	26		
20	17,5	10100	3160	13260	60	40		
4	6,1	10200	2870	13070	50	50		
0	4,6	10260	2800	13060	45	55		
-20	0,9	10600	2440	13040	22	78		
0	} Sublimation		1360	13060			40	60
-20			1120	13040			6	94

Betrachten wir zuerst die letzte Zeile der Tabelle, so sehen wir, daß dem Eis bei tiefen Temperaturen die Formel  $(\text{H}_2\text{O})_{12}$  zukommt. Da wir immer eine Zusammenballung von

je zwei Komplexen angenommen haben, so stellen wir uns auch hier  $(\text{H}_2\text{O})_{12}$  aus zwei Teilen  $(\text{H}_2\text{O})_6$  entstanden vor und dieses wiederum aus zwei Teilen  $(\text{H}_2\text{O})_3$ . Das muß dann also die Formel für die Flüssigkeit sein und zwar für hohe Temperaturen. Mit abnehmender Temperatur assoziieren sich immer mehr Molekülgruppen. Wenn sich alle Gruppen zu  $(\text{H}_2\text{O})_6$  assoziiert haben, so wird das die Grenze für eine Unterkühlung des Wassers abgeben; das wird bei ungefähr  $-30^\circ\text{C}$ . stattfinden. In guter Übereinstimmung hiermit findet Grätz<sup>1)</sup> für diesen Wert  $-28,62^\circ\text{C}$ . In unsere Tabelle haben wir auch die Daten bei  $+4^\circ\text{C}$ . aufgenommen, weil hierbei bekanntlich das Dichtemaximum statthat. Auch diese bisher theoretisch gar nicht zu deutende Erscheinung findet hier eine einfache Erklärung darin, daß in diesem Punkte gerade 50 Proz.  $(\text{H}_2\text{O})_3$  und 50 Proz.  $(\text{H}_2\text{O})_6$  vorhanden sind. Man kann sich vorstellen, daß sowohl beim Vergrößern als Verkleinern der Anzahl Molekülgruppen einer Art, d. h. also beim Erwärmen oder Abkühlen, sich das Volumen vergrößert.

Auch die große spezifische Wärme des Wassers im Verhältnis zu anderen Flüssigkeiten erklärt sich aus unserer Hypothese, da für die andauernde molekulare Umlagerung Wärme nötig ist. Das ist auch bei Eis etwa zwischen  $-10^\circ$  und  $0^\circ$  der Fall und daher rührt der starke Anstieg der spezifischen Wärme in diesem Intervall, wie er aus den Beobachtungen von Nernst folgt. Bei sehr tiefen Temperaturen zeigt die Kurve für Eis einen normalen Anstieg und eine kleine (normale) spezifische Wärme; letzteres ist auch beim Dampf der Fall. Ohne molekulare Umlagerung würde also die spezifische Wärme des Wassers sicherlich weniger als die Hälfte der tatsächlich vorhandenen betragen.

Die Konstitution des gesättigten Dampfes hat in Tab. III keine Aufnahme gefunden. Sie ist im betrachteten Intervall mit 100 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$  genügend genau wiedergegeben, da die maximale Abweichung für diese Tabelle (also bei  $100^\circ$ ) nur 1 Proz.  $(\text{H}_2\text{O})_3$  beträgt.

1) L. Grätz, Wied. Ann. 34. p. 25. 1888.



## § 6. Die revidierte Regel für die Oberflächenspannung.

Die oben erwähnte Eötvössche Regel muß natürlich auch noch weiter anwendbar sein, da sie eigentlich weiter nichts als ein Ausdruck für die experimentelle Tatsache ist. Nur wird der Zahlenfaktor, der nach Ramsay und Shields<sup>1)</sup> 2,12 ist, größer sein müssen. Ist  $\gamma$  die Oberflächenspannung in dyn/cm,  $v$  das Molekularvolumen, so gilt unter der Annahme, daß die Moleküle normaler Flüssigkeiten sich nicht assoziieren

$$\gamma \cdot (v)^{2/3} = k(\tau - d),$$

wo  $\tau$  von der kritischen Temperatur an zu rechnen ist und  $d$  eine kleine Korrektur (in der Regel ca.  $6^\circ$ ) bedeutet. Nach unserer Hypothese treten aber auch bei den normalen Flüssigkeiten zwei Gasmoleküle zusammen, so daß wir dann ein doppelt so großes  $v$  zu nehmen hätten; mithin wird unsere Konstante

$$K = k \cdot (2)^{2/3} = 3,36.$$

Wir wollen gleich bemerken, daß die Eötvössche Regel bisher nur für nicht allzu niedrige Temperaturen bestätigt worden ist, z. B. für Benzol nur bis zu dessen normalen Siedepunkt ( $80^\circ$ ). Mit dieser Einschränkung werden wir alsdann sehen, daß sie nach unserer Hypothese nunmehr auch für die anormalen Flüssigkeiten gilt.

Jedoch soll zuerst für Benzol noch eine andere Regelmäßigkeit gezeigt werden, die uns erlaubt, eine Vorstellung von der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur zu gewinnen, was die Eötvössche Regel keineswegs gibt. Es zeigt sich nämlich das merkwürdige Resultat, daß die molekulare Oberflächenspannung proportional geht mit der Zahl, die angibt, welcher Teil der Gasmoleküle vor Überführung in den flüssigen Zustand bei den betreffenden Temperatur- und Druckverhältnissen sich noch nicht assoziiert hat. Unserer Theorie nach ist das im kritischen Punkt 0 Proz. und hierbei ist ja auch die Oberflächenspannung Null. Beim normalen Siedepunkt sind es nach Tab. II 83,7 Proz. Die

1) W. Ramsay u. J. Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. 12. p. 433. 1893.

übrigen Werte dieser Größe haben in Tab. IV unter  $l$  Aufnahme gefunden.  $g$  bezeichnet die molekulare Oberflächenspannung.  $\gamma$ , die Oberflächenspannung in dyn/cm, ist für Benzol im Intervall 80—283,5° (der kritischen Temperatur) von Ramsay und Shields sehr genau bestimmt, ebenso das spezifische Gewicht, das ja nötig ist, denn

$$g = \gamma \cdot (v)^{2/3} = \gamma \cdot \left(\frac{2 \cdot m}{s}\right)^{2/3},$$

wo  $m$  das Molekulargewicht des Gases, hier gleich 78, und  $s$  eben das spezifische Gewicht ist. Die innere Verdampfungswärme läßt sich bis 210° nach der oben angeführten Regnaultschen Formel berechnen.

Tabelle IV.

Benzol 78 g.

Verdampf- Temp.	g	K	Energieinhalt		l	$\frac{g}{l}$
			vor	nach		
			der Verdampfung			
80	675	3,34	9180	15780	83,7	8,07
100	609	3,35	10200	16080	75,4	8,08
120	541	3,34	10900	16400	67,0	8,09
140	474	3,34	11800	16670	58,4	8,11
160	408	3,34	12700	16940	50,2	8,22
180	339	3,32	13600	17220	42,0	8,07
200	274	3,34	14500	17500	34,3	8,00

Die Konstanz von  $g/l$  bestätigt unsere obige Behauptung. Wir können aus dieser folgern, daß die Oberflächenspannung eben nur von jenen Molekülen herrührt, die sich beim Übergang aus dem einen Zustand in den anderen plötzlich assoziieren. Andererseits könnte man diese Beziehung aber auch einfach daraus herleiten, daß beide Größen linear von der Temperatur abhängen.

Für Wasser ist die Oberflächenspannung  $\gamma$  im Intervall 0 bis 140 von Ramsay und Shields beobachtet worden. Die molekulare Oberflächenspannung  $g$  wird sich beim Wasser im allgemeinen aus zwei Teilen zusammensetzen, weil zwei verschiedene Molekülgruppen ( $(H_2O)_3$  und  $(H_2O)_6$ ) vorhanden sind; die prozentuale Zusammensetzung dieser beiden Bestandteile

wird im gleichen Verhältnis die molekulare Oberflächenspannung bedingen. In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Größen zusammengestellt.

Tabelle V.

Wasser 18 g.

Verdampf.- Temp. °C.	$\gamma$	Konstitution der Flüssigkeit		$g$	$K$
		% (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	% (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>		
0	73,21	45	55	1380	3,85
20	70,60	60	40	1247	3,68
40	67,50	74	26	1117	3,50
60	64,27	85	15	1011	3,39
80	60,84	94	6	917	3,31
100	57,15	100	0	840	3,27
120	53,30	100	0	791	3,33
140	49,42	100	0	742	3,40

Wir sehen, daß  $K$  bis abwärts zu 50° als konstant betrachtet werden darf; daß es nicht auch für niedrigere Temperaturen konstant ist, dürfte eine allgemeine Eigenschaft sein, worauf oben schon hingewiesen wurde.

#### § 7. Allgemeinere Betrachtungen.

Nachdem wir nun die oben angeführten scheinbaren Gegenstände aus dem Weg geräumt und nachdem wir am Beispiel des Benzols und Wassers die Eigenschaften der normalen und der anormalen Flüssigkeiten behandelt haben, wollen wir auf Tab. I zurückkommen. Während nun die meisten Substanzen, die wir gewohnt sind unter gewöhnlichen Verhältnissen als Flüssigkeiten zu behandeln, zur Gruppe der normalen gehören, scheinen fast alle Substanzen der Tab. I zu den anormalen Flüssigkeiten gerechnet werden zu müssen. Eine definitive Aussage läßt sich aber mit unseren bisherigen Versuchsdaten kaum machen. Wir haben oben schon bemerkt, daß flüssigem Quecksilber wohl die Formel Hg<sub>4</sub> zukommen dürfte, denn die Verhältnisse unter dem normalen Siedepunkt scheinen zufällig günstig für die Aufstellung solcher Formeln zu sein, wie sich uns beim Benzol und Wasser ergeben hat. Die Frage, ob

Quecksilber als Flüssigkeit sich normal oder anormal verhält, kann erst entschieden werden, wenn entweder die Verdampfungswärme unter sehr verschiedenen Drucken oder die Oberflächenspannung in einem großen Temperaturintervall bestimmt worden ist. Erst dann werden wir die Formel für festes Quecksilber aufstellen können. Zink und Cadmium, die mit Quecksilber chemisch ja sehr nahe verwandt sind, werden die gleiche Molekularkonstitution zeigen. Daraus können wir rückwärts die experimentell noch nicht bestimmten Verdampfungswärmen dieser Elemente berechnen. Die so ermittelten Werte sind in eckiger Klammer in die Tabelle eingetragen; sie sind etwa 10 Proz. kleiner als diejenigen, die Mie<sup>1)</sup> aus seiner Theorie berechnet, da er aber auch für Quecksilber einen zu hohen Wert erhält, dürften die hier gegebenen Zahlen richtiger sein.

Für die übrigen Metalle sind die Verdampfungswärmen auch nicht näherungsweise bekannt, so daß es verfrüht wäre, Molekularformeln angeben zu wollen.

Schwefel zeigt schon im Gaszustand starke Assoziation. Wir wissen, daß Schwefeldampf oberhalb ca. 1000° C. zweiatomig, später vieratomig und nicht weit vor der Verflüssigung achtatomig ist. Natürlich durchläuft er diese Stadien kontinuierlich. Wird der Schwefeldampf bei der in der Tabelle angegebenen absoluten Temperatur von 589° flüssig (d. h. unter niedrigerem Druck als Atmosphärendruck, denn bei diesem liegt die Verdampfungstemperatur bei 720° abs.), so geht der Energieinhalt sehr genau auf den vierten Teil zurück. Hieraus dürfen wir für diese Temperatur auf eine Formel des flüssigen Schwefels von  $S_{32}$  schließen. Ob diese Formel während des ganzen flüssigen Zustandes besteht, oder ob sie etwa nur ein Durchgangsstadium zwischen  $S_{16}$  und  $S_x$ , wo  $x > 32$ , d. h. ob flüssiger Schwefel normal oder anormal ist, können erst detaillierte Messungen feststellen. Nach den Messungen der Oberflächenspannung des Schwefels von Wigand<sup>2)</sup> und nach dessen Annahme eines löslichen und eines unlöslichen flüssigen Schwefels ist es allerdings sehr wahrscheinlich, daß flüssiger Schwefel anormal ist. Es käme dann dem unlöslichen Schwefel

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 11. p. 687. 1903.

2) A. Wigand, Ann. d. Phys. 29. p. 5. 1909.

vielleicht die Formel  $S_{16}$  und dem löslichen die Formel  $S_{84}$  zu. Auch aus den Kurven für die Oberflächenspannung dieser Bestandteile nach Wigand können wir folgern, daß das lösliche Molekül viermal so groß als das unlösliche ist, denn die Oberflächenspannung des ersteren ist ca.  $2\frac{1}{2}$  mal so groß als die des letzteren, und  $(4)^{\frac{2}{3}} = 2,52$ .

### § 8. Allotropie und Molekularkonstitution.

Die weitere Betrachtung des Schwefels gibt uns Veranlassung, auf die allotropen Modifikationen einzugehen. Während die Aggregatzustandsänderung nach unserer Hypothese auf Zusammenballung bisher existierender Molekülkomplexe beruht, wird das Wesentliche bei einer Modifikationsänderung in der Umlagerung der Moleküle zu betrachten sein, wobei allerdings gleichzeitig bei Auftreten von latenter Wärme auch eine Änderung der Molekülzahl nebenhergehen wird.

Kühlen wir flüssigen Schwefel langsam ab, so erstarrt er zu monoklinen Nadeln, die nach einiger Zeit von selbst in kleine rhombische Oktaeder übergehen. Diese Modifikation ist die stationäre, für sie gelten die Daten der Tab. I. Die Formel des festen Schwefels aufzustellen, wird mit unseren bisher vorliegenden Daten schwierig sein; in Anbetracht der kleinen Schmelzwärme wird sich jedoch der feste Schwefel zum weitaus größeren Teil aus  $S_{84}$ -Molekülen zusammensetzen und nur ein kleiner Prozentsatz der Moleküle wird noch größer sein. Setzen wir für die beiden Schwefelmodifikationen gleiches Molekularvolumen voraus, so entspricht vielleicht dem rhombischen Schwefel mit dem spezifischen Gewicht 2,07 die Formel  $S_{76}$  und dem monoklinen Schwefel mit dem spezifischen Gewicht 1,96 die Formel  $S_{72}$ . Die spezifischen Wärmen dieser beiden Modifikationen stehen nach Regnault ziemlich genau in umgekehrtem Verhältnis (0,1764 und 0,1844), so daß die Molwärme jedesmal dieselbe werden würde.

Ist die Aufstellung dieser Formel schon sehr problematisch, so wäre das für die Modifikationen anderer Elemente, für die wir noch weniger Daten haben, in verstärktem Maße der Fall. Es fehlt vor allem an zuverlässigen Messungen der betr. latenten Wärmen.

## § 9. Ferromagnetismus und Molekularkonstitution.

Hieran schließt sich auch das Verhalten der ferromagnetischen Körper. Bei einer Temperatur, die höher als ihre „kritische“ liegt, zeigen diese Körper normale Eigenschaften: sie haben eine kleine Suszeptibilität, die von der Temperatur normal abhängt.<sup>1)</sup>

Wird beim allmählichen Abkühlen die kritische Temperatur erreicht, so steigt plötzlich die Suszeptibilität auf hohe Werte. Gleichzeitig findet eine plötzliche Volumenausdehnung statt, das Goresche Phänomen<sup>2)</sup>, der Ohmsche Widerstand ändert sich<sup>3)</sup> und es wird Wärme frei, was man mit bloßem Auge am helleren Glühen erkennen kann<sup>4)</sup> (Erscheinung der Rekaleszenz). Das alles läßt unbedingt darauf schließen, daß in diesem kritischen Punkt eine Änderung der Molekularstruktur stattfindet.

Für Eisen selbst wird die Erscheinung noch etwas komplizierter, wie für die übrigen ferromagnetischen Körper. Nach den Versuchen Curies wird die Suszeptibilität des Eisens bei etwa 1550° (abs.) plötzlich um ca. 30 Proz. kleiner, zwischen 1200 und 1500° wächst sie etwas an, und steigt dann sehr stark bei der kritischen Temperatur von etwa 1050°. Schematisch zeigt dies die Kurve der Fig. 1, in welcher nach dem Vorgang von Curie die Briggschen Logarithmen der Suszeptibilität und der Temperatur als Ordinaten gewählt sind. Die gestrichelte Linie stellt den normalen Verlauf dar, wie er sich analog für die übrigen ferromagnetischen Körper ergibt. Osmond bezeichnet die gewissermaßen allotropen Zustände des Eisens  $e-d$  als  $\alpha$ -,  $d-c$  als  $\beta$ -,  $c-b$  als  $\gamma$ - und  $b-a$  als  $\delta$ -Eisen.

Während demnach für die übrigen ferromagnetischen Metalle im unmagnetischen Zustand die Formel  $M_n$  und im magnetischen Zustand  $M_{n+1}$  gelten wird, muß die Erscheinung bei Eisen komplizierter sein. Wenn  $a-b$  und  $c-d$  durch Fe,

1) Vgl. P. Curie, Compt. rend. 118. p. 1184.

2) W. Gore, Proc. Roy. Soc. 17. p. 260. 1869.

3) Mc Farlane, Proc. Roy. Soc. 8. p. 629. 1875.

4) J. A. Ewing, Magn. Induktion im Eisen 1892. 8. Kapitel.

und  $d-e$  durch  $\text{Fe}_{n+1}$  dargestellt wird, könnte man am ehesten vermuten, daß  $b-c$  einem entgegengesetzten Zustand, vielleicht  $\text{Fe}_{n-1}$  entspricht. Das ließe sich durch kalorimetrische Messungen feststellen, scheint sich aber, wie wir gleich sehen werden, nicht zu bestätigen.

Pionchon<sup>1)</sup> hat nämlich in einer sehr sorgfältigen Arbeit die spezifischen Wärmen von weichem Eisen untersucht. Sein Material (Fer du Berry) zeigt eine kritische Temperatur von

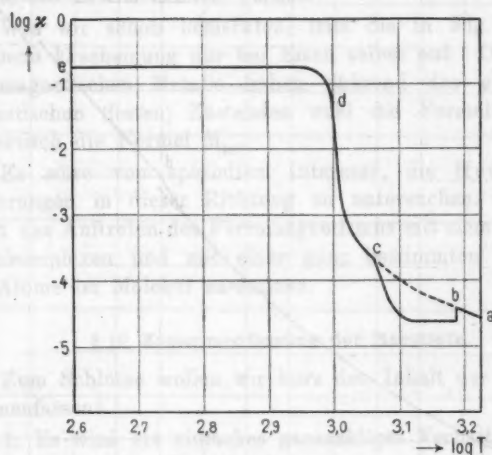


Fig. 1.

723° C., also fast genau 1000° absolut. Bei ungefähr 1000° C. tritt dann eine nochmalige Änderung ein, was wohl dem Punkt  $c$  entsprechen wird. Pionchon gibt die Werte der Energie für 1 g Eisen in Kalorien bezogen auf 0° C. Da wir uns jedoch auf den absoluten Nullpunkt zu beziehen haben, so müssen wir erst den Energieinhalt von 1 g Eisen von 0° C. kennen. Diesen können wir nur schätzen unter der Voraussetzung, daß sich Eisen analog verhält, wie die oben betrachteten Metalle; wir finden auf diesem Weg den Wert 20 Kal., was sich auch der Kurve auf Fig. 2 gut anschließt. Diese Kurve

1) M. Pionchon, Ann. de chim. et phys. 11. p. 72. 1887.



gilt also für 1 g Eisen und gibt direkt die Energieinhalte in Kalorien bei der betreffenden absoluten Temperatur. Bei ca.  $1000^{\circ}$  können wir von einer latenten Wärme von 5,3 Kal. sprechen, bei ca.  $1300^{\circ}$  von ca. -7 Kal. Erstere Zahl ist jedenfalls zuverlässiger; sie führt zu einem Verhältnis der Atomzahlen im magnetischen Eisen zum unmagnetischen wie

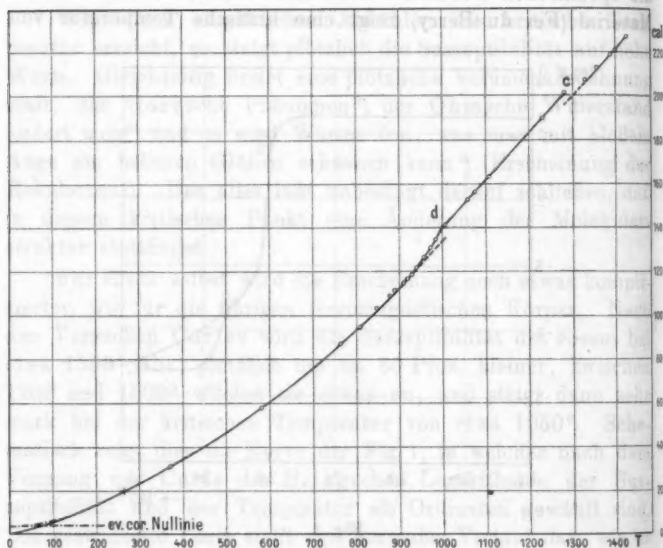


Fig. 2.

139:133,7, oder in kleinsten ganzen Zahlen sehr angenähert wie 25:24. Dasselbe Verhältnis besteht in erster Annäherung auch im Punkte c. Wenn der Grundwert von 20 Kal. für  $0^{\circ}$  C. etwas zu groß gewählt sein sollte, so bleibt das Verhältnis doch wesentlich dasselbe (kleiner als 16 Kal. ist der Grundwert sicherlich nicht, diese Zahl ist sogar vielleicht etwas wahrscheinlicher, weil unsere Kurve in die Nulllinie asymptotisch übergehen muß). Die Korrektur wäre nicht ganz 3 Proz. Aus dieser Arbeit würde demnach folgen, daß der unmagnetische Zustand  $b-c$  durch dieselbe Formel dargestellt wird, wie der magnetische, nämlich durch  $Fe_{35}$ . Dem nor-

malen unmagnetischen Zustand  $a-b$  und  $c-d$  käme die Formel  $\text{Fe}_{24}$  zu. Wir könnten uns das nur so erklären, daß die 25 Atome im unmagnetischen Zustand eine andere Anordnung zeigen würden als im magnetischen. Den Zahlen 24 und 25 kommt wohl eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu, denn die Arbeit Pionchons scheint sehr zuverlässig zu sein, jedoch kommt ihnen keineswegs Gewißheit zu. Diese könnten wir erst erhalten, wenn wir die Verdampfungs- und die Schmelzwärme des Eisens kennen würden.

Wie wir schon bemerkten, tritt die in Fig. 1 wieder-gegebene Erscheinung nur bei Eisen selbst auf. Die übrigen ferromagnetischen Metalle haben während des ganzen unmagnetischen (festen) Zustandes wohl die Formel  $\text{M}_{24}$ , und magnetisch die Formel  $\text{M}_{25}$ .

Es wäre von speziellem Interesse, die Heuslerschen Legierungen in dieser Richtung zu untersuchen. Jedenfalls hängt das Auftreten des Ferromagnetismus mit ziemlich großen Atomkomplexen und mit einer ganz bestimmten Anordnung der Atome im Molekül zusammen.

#### § 10. Zusammenfassung der Resultate.

Zum Schlusse wollen wir kurz den Inhalt der Arbeit zusammenfassen:

1. Es wird ein einfaches ganzzahliges Verhältnis konstatiert zwischen den Energieinhalten vor und nach einer Zustandsänderung.
2. Deshalb werden die Aggregatzustandsänderungen aufgefaßt als eine Änderung der Molekularkonstitution, und zwar sollen sich die Moleküle immer mehr assoziieren, wenn wir vom Gaszustand über den flüssigen zum festen Zustand übergehen.
3. Dieser Hypothese scheinen vier gewichtige Gründe entgegenzustehen, die aber der Reihe nach als nicht stichhaltig erkannt werden.
4. Benzol und Wasser sind typisch für zwei Arten von Flüssigkeiten: den normalen und den anormalen. Da für diese beiden Substanzen genaue Daten vorliegen, so läßt sich ihr Verhalten verfolgen (Tabb. II und III).

5. Auch ihre Oberflächenspannung ist genau bekannt und hieraus können wir zeigen, daß die revidierte Regel von Eötvös für beide Flüssigkeitsarten gilt (Tabb. IV und V).

6. Für die anderen Substanzen liegen leider zu wenig Daten vor, um genaue Resultate anzugeben. Jedoch läßt sich aus unserer Hypothese ein guter Wert für die Verdampfungswärme von Zink und Cadmium berechnen.

7. Die ausführliche Betrachtung des Schwefels führt dazu, daß die allotropen Modifikationen chemischer Elemente wohl auf molekularen Strukturänderungen beruhen.

8. Ähnliche Strukturänderungen werden auch die Ursache des Auftretens der ferromagnetischen Eigenschaften sein. Es wird deshalb für Eisen der Energieinhalt vor und nach diesen Zustandsänderungen untersucht und auch hier mit genügender Genauigkeit ein ganzzahliges Verhältnis konstatiert.

Schließlich wollen wir aber noch hervorheben, daß die Ableitung der Molekularkonstitution auf dem hier eingeschlagenen Wege nur auf einer Hypothese beruht, die wir, wenn sie auch in unseren Augen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit und Zweckmäßigkeit besitzt, doch nur mit allem Vorbehalt wiedergeben wollen.

(Eingegangen 30. April 1912.)

*Anmerkung bei der Korrektur:* Nachträglich fand ich in Winkelmanns Handbuch (l. c. p. 732), daß „schon Clausius das abweichende Verhalten der Kohlensäure auf Dissoziation bzw. Assoziation der Moleküle zurückführt“. Wird diese Voraussetzung mit der des Kernvolumen  $b$  kombiniert, so gelangt man zur Clausiusschen Zustandsgleichung.

Dies scheint um so mehr eine Stütze für die hier gegebene Hypothese zu sein, als letztere von ganz anderen Erscheinungen ausgeht und doch zum gleichen Ziel führt.

7. I  
und

Skala  
richt  
pera  
ware  
such  
Reic  
vor,  
müte  
tung  
für  
min  
der  
des  
Jahr  
rich  
dies  
Tem  
irge

Rev.  
A. L.  
So  
A. L.  
Sill.

# 7. Die Stickstoffthermometerskala von 300–630° und eine direkte Bestimmung des Siedepunktes des Schwefels;

von Arthur L. Day u. Robert B. Sosman.

## I. Zweck und Plan der Untersuchung.

Bei unserer jüngsten Untersuchung der fundamentalen Skala für höhere Temperaturen mit dem Gasthermometer<sup>1)</sup> richteten wir unser Augenmerk hauptsächlich auf das Temperaturgebiet oberhalb 1000°. Die niedrigeren Temperaturen waren mit erheblicher Genauigkeit gelegentlich einer Untersuchung bestimmt worden, die einige Jahre zuvor (1900) in der Reichsanstalt angestellt worden war<sup>2)</sup>, und es lag kein Grund vor, irgendwelche Unsicherheit in dieser Bestimmung zu vermuten, die größer wäre als die damals bestimmten Beobachtungsfehler (2–3%). Damit soll nicht gesagt sein, daß wir es für unnötig erachtet hätten, die Größe der Fehler herabzumindern, die, wie wir wußten oder argwöhnten, dem Instrument der Reichsanstalt anhafteten. Ganz im Gegenteil! Während des ganzen Verlaufes einer Untersuchung, die jetzt seit dem Jahre 1904 im Gange ist, war all unser Bestreben darauf gerichtet, diese Fehler auf ein Mindestmaß zu verringern, aber dies geschah mehr wegen ihres viel größeren Einflusses auf Temperaturbestimmungen oberhalb 1000°, als in Anbetracht irgend eines damals bestehenden Bedürfnisses für eine neue

1) Frühere Veröffentlichungen: A. L. Day u. H. Clement, *Phys. Rev.* 24. p. 531. 1907 (Auszug); *Sill. Journ.* (4) 26. p. 405–463. 1908; A. L. Day u. R. B. Sosman, *Sill. Journ.* (4) 29. p. 93–161. 1910; R. B. Sosman, *Sill. Journ.* (4) 30. p. 1–15. 1910. Schlußveröffentlichung: A. L. Day u. R. B. Sosman, *Carnegie Instit. Publ.* Nr. 157. 1911.

2) L. Holborn u. A. L. Day, *Ann. d. Phys.* 2. p. 505–545. 1900 *Sill. Journ.* (4) 10. p. 171–206. 1900.

oder bessere Temperaturskala in dem Gebiete unterhalb jener Temperatur.

Die Sachlage, wie sie sich von unserem Gesichtspunkte zur Zeit der Veröffentlichung unseres Schlußergebnisses (1911) darstellte, haben wir in einem unserer Schlußsätze genau zusammengefaßt, und zwar sagten wir<sup>1)</sup>:

„Die Hauptquelle der gegenwärtigen Unsicherheit [bei Messungen hoher Temperaturen mit dem Gasthermometer] bildet die Temperaturverteilung auf der Oberfläche der Kugel in einem Luftbade. Es würde möglich sein, diesen Fehler im tieferen Gebiete der Skala zu beseitigen, indem man das Luftbad durch ein Flüssigkeitsbad ersetzen würde, das geführt werden könnte. Das ist für Temperaturen unterhalb 500° bei den früheren Arbeiten von Holborn und Day tatsächlich geschehen, ist jedoch bei der vorliegenden Untersuchung einstweilen nicht versucht worden, und zwar wegen der verhältnismäßig untergeordneten Bedeutung der tieferen Temperaturen für den Endzweck der Untersuchung (Studium der Silikate). Für die höheren Temperaturen hat man noch kein befriedigendes Flüssigkeitsbad gefunden.“<sup>2)</sup>

Die tieferen Temperaturen auf dieser Skala ergaben sich bei der Bestimmung in einem Luftbade zu etwa 1° tiefer als die entsprechenden Temperaturen der Reichsanaltsskala (die in einem Flüssigkeitsbade bestimmt wurden). Diese Temperaturen haben wir in der folgenden Tabelle vergleichend zusammengestellt:

	Holborn u. Day 1900	Day u. Sosman 1911
Cadmium (Schmelzpunkt)	321,7°	320,0°
Zink           "   "	419,0	418,2
Antimon       "   "	630,6	629,2

Dieser Umstand trat um so deutlicher hervor und war vielleicht um so verdächtiger, weil eine Unstimmigkeit von

1) A. L. Day u. R. B. Sosmann, Carnegie Instit. Publ. Nr. 157. p. 125. 1911.

2) Hr. Prof. Holborn hat in einer neueren Arbeit, auf die wir sogleich zurückkommen werden, das Augenmerk auf eben diese Beschränkungen in unseren Ergebnissen bei diesen Temperaturen gelenkt.

genau derselben Größenordnung (1°) zwischen den Luftbad- und den Flüssigkeitsbadbestimmungen in der Gegend von 400° bei der Arbeit von Holborn und Day vom Jahre 1900 aufgetreten war und die genannten Verfasser in der Folge veranlaßt hatte, die bei jener Temperatur im Luftbade angestellten Messungen zu verwerfen. Es ist daher nicht überraschend, daß das Wiederauftreten dieser Unstimmigkeit unsere Aufmerksamkeit erheblich in Anspruch nahm, obgleich dieser Unterschied von 1° innerhalb der festgestellten und zugelassenen Genauigkeitsgrenzen der Reichsanstaltsskala (2—3°) liegt. Sie dient auch einem nützlichen Zwecke, insofern als sie die Aufmerksamkeit auf eine Unsicherheit richtet, die so lange ungestört bestanden hat, daß sie vermutlich ganz vergessen worden war. Wir haben nämlich reichlich Grund, zu glauben, daß man heutzutage mit einem modernen Gasthermometer, das auf geeignete Empfindlichkeit eingestellt ist, diese Temperaturen mit viel größerer Genauigkeit als 1° bestimmen kann.

Daß die Reichsanstalt ebenfalls dieser Ansicht ist, geht aus der jüngsten Veröffentlichung<sup>1)</sup> einer neuen Reihe von Messungen dieser Temperaturen mit dem Gasthermometer und einem Flüssigkeitsbade hervor, bei denen ein empfindliches Widerstandsthermometer benutzt worden ist, um die Temperaturen aus dem Bade, das die Kugel des Gasthermometers enthielt, auf den (unabhängigen) Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung zu übertragen, in dem die Fixpunkte gemessen wurden. Die neuen Bestimmungen sind erst vor so kurzer Zeit veröffentlicht worden, daß noch keine Gelegenheit für ihre Bestätigung durch andere Forscher vorhanden gewesen ist. Sie scheinen aber frei von irgendwelchen Fehlern zu sein, die ein bis zwei Zehntelgrade übersteigen, und bedeuten somit eine sehr beträchtliche Steigerung der Genauigkeit der Ergebnisse im Vergleich zu der früheren Skala (von 1900), die heute allgemein im Gebrauch ist. Die neuen Ergebnisse sind:

Benzophenon (Siedepunkt) . . . .	305,9°
Cadmium (Schmelzpunkt) . . . .	320,9
Zink (Schmelzpunkt) . . . . .	419,4
Schwefel (Siedepunkt) . . . . .	444,5

1) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. 35. p. 761—774. 1911.

Bei unseren eigenen Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Wirkung des Druckes auf Gleichgewichtszustände ist nunmehr eine größere Genauigkeit bei den Messungen dieser besonderen Temperaturen erforderlich, als früher notwendig gewesen war. Wir beschlossen deshalb, diese Messungen mit sehr durchdachten Vorsichtsmaßregeln zur Gewährleistung einer gleichförmigen Temperatur rings um die Kugel zu wiederholen, da wir, wie oben festgestellt, dies für den einzigen Faktor in unseren Messungen hielten, hinsichtlich dessen eine Unsicherheit bestehen blieb. Auf alle Fälle war es wichtig, die Identität und die Größe des Fehlers bei den früheren Messungen festzustellen, der von dieser Ursache hat herrühren können.

## II. Apparatur.

Wir wollen nicht versuchen, das Gasthermometer und die Hilfsapparate, die wir bei dieser Untersuchung benutzt haben, im einzelnen zu beschreiben. Eine ausführliche Beschreibung mit Illustrationen findet man in den bereits angeführten Veröffentlichungen. An dem Gasthermometersystem wurde keinerlei Veränderung für diese Messungen vorgenommen, abgesehen davon, daß wir um die Kugel ein Flüssigkeitsbad anbrachten, das aus Kalium- und Natriumnitrat in eutektischen Verhältnissen (55 v. H.  $\text{KNO}_3$ , 45 v. H.  $\text{NaNO}_3$ ) bestand. Dieses Bad wurde an Stelle der früher benutzten Platinspule in die Heizbombe eingeführt, die im Zusammenhange mit dem früheren Apparate beschrieben worden ist. Das Isoliermaterial war getrocknetes Magnesiapulver wie früher, und die Bombe war zum Schutze des Manometers ganz von einem Wassermantel umgeben. Das allgemeine Aussehen des Ofens zeigt die nachstehende Fig. 1.

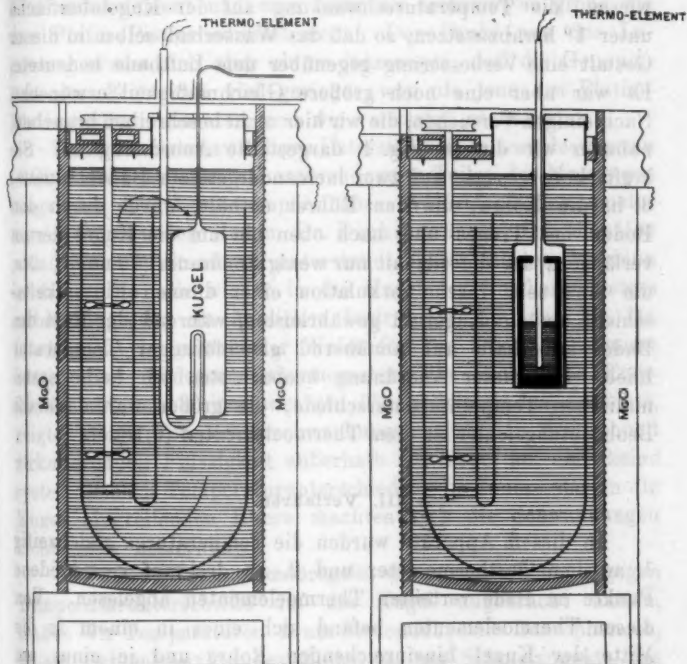
Das Gefäß, welches die Nitate enthielt, bestand aus einem zylindrischen schmiedeeisernen Trog von 152 mm innerem Durchmesser und 7 mm Wandstärke, in den die Bodenplatte mit einer Acetylen-Sauerstoffflamme eingelötet worden war. Dieser Punkt verdient vielleicht eine besondere Erwähnung, weil dieser Trog, von dreien mit verschiedenen Verbindungen

1) Vgl. J. Johnston u. L. H. Adams, Sill. Journ. (4) 31. p. 501 bis 517. 1901.



des Bodens der einzige war, der sich als fähig erwies, die Nitrate bis zu einer Temperatur von 630° zu halten, ohne leak zu werden.

In seiner zuerst benutzten Gestalt war dieser Trog nur ein verdecktes Gefäß ohne Scheidewände, in den ein durch einen Elektromotor betriebener Turbinenrührer eingesetzt wurde.



Stickstoffthermometerkugel im Bade von zwei Nitraten.

(Die beiden Thermoelemente an der Außenseite d. Kugel sind nicht sichtbar.)

Fig. 1.

Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes des Zinks mit dem Stickstoffthermometer im Nitratbade.

Fig. 2.

Das verhältnismäßig lose untere Lager der Turbine wurde von der Flüssigkeit selbst geschmiert, das obere mit Wasser gekühlt. Längs dieses Rührers befand sich in 30 mm Entfernung von ihm im Bade die Kugel des Gasthermometers.

Trotz heftigen Rührens im Troge traten zwischen oberem und unterem Ende der Kugel bei  $400^{\circ}$  Temperaturunterschiede bis zu  $0,4^{\circ}$  auf. Die Strömung in der Flüssigkeit verlief in der Turbinenröhre nach oben und jenseits der Kugel nach unten. Bei dieser Anordnung war das obere Kugelende kühler.

In einem Luftbade hatte es sich nicht als möglich erwiesen, die Temperaturschwankung auf der Kugeloberfläche unter  $1^{\circ}$  herabzusetzen, so daß das Wasserbad selbst in dieser Gestalt eine Verbesserung gegenüber dem Luftbade bedeutete. Es war aber eine noch größere Gleichmäßigkeit erwünscht. Nach einigen Versuchen, die wir hier nicht beschreiben brauchen, nahmen wir die in Fig. 1 dargestellte Anordnung an. Sie läuft, kurz gesagt, auf zwei ineinandergesetzte Bäder hinaus; d. h. die Röhre, die den Rührer enthält, wurde durch den Boden des Troges und nach oben hin um die Kugel herum verlängert, um die sie mit nur wenig Spielraum (10 mm) paßte, um eine sehr rasche Zirkulation einer dünnen Flüssigkeitsschicht um die Kugel zu gewährleisten, während der Rest des Bades außerhalb auf annähernd gleichförmiger Temperatur blieb. Bei dieser Anordnung beobachteten wir keine systematischen Temperaturunterschiede, die größer waren als die Beobachtungsfehler an den Thermoelementen ( $0,1^{\circ}$ ).

### III. Verfahren.

In diesem Apparate wurden die Temperaturen gleichzeitig 1. an dem Gasthermometer und 2. an drei auf verschiedene Punkte im Bade verteilten Thermoelementen abgelesen. Von diesen Thermoelementen befand sich eines in einem in die Mitte der Kugel hineinreichenden Rohre und je eines am oberen und am unteren Ende außen an der Kugelwand.

Zu den Messungen am Siedepunkte des Benzophenons benutzten wir Thermoelemente aus Kupfer-Konstantan und aus Platin-Platinrhodium (Heraeus), bei den höheren Temperaturen nur solche aus Platin-Platinrhodium. Nach einem Versuche zur Verwendung der Kupfer-Konstantanelemente bei der nächst höheren Temperatur (Zink) erhielten wir Zeichen für dauernde Veränderungen in ihren Angaben, die mehr als ausreichend waren, ihre erhöhte Empfindlichkeit wett zu machen.

Wir ließen sie demgemäß bei den höheren Temperaturen beiseite.

Wir versuchten auch ein von Geibel<sup>1)</sup> angegebenes Thermo-  
element aus Gold und einer Legierung von 60 Teilen Gold  
und 40 Teilen Palladium. Dieses Element liefert ungefähr  
eine gleich große elektromotorische Kraft wie das Kupfer-  
Konstantanelement und eine mehr als sechsmal so große wie  
das Platin-Platinrhodiumelement. Der Draht aus der Le-  
gierung erwies sich aber als so inhomogen, daß die Genauig-  
keit des Elementes viel geringer war als jene des Platin-  
Platinrhodiumelementes, und wir verwarfen es daher.

Dank der liebenswürdigen Unterstützung seitens des Bureau  
of Standards konnten wir während eines Teiles der Messungen  
längs der Kugel ein empfindliches Widerstandsthermometer  
anordnen, das den Herren Dr. Dickinson und Dr. Mueller  
vom Bureau of Standards unterstand; später führten wir dann  
in die Röhre, die wieder in die Kugel des Gasthermometers  
selbst eingreift, ein ähnliches Instrument ein, das Hr. Dr.  
Dickinson in geistreicher Weise für den Zweck konstruiert  
hatte. Das Widerstandsthermometer, das leicht eine Emp-  
findlichkeit von einigen wenigen Tausendstelgraden erreichte,  
zeigte kleine Temperaturschwankungen (0,05°) in der schnell  
zirkulierenden Flüssigkeit außerhalb der Kugel an, aber keine  
systematischen Temperaturunterschiede. Im Innern der in die  
Kugel eingreifenden Röhre machten sich die Schwankungen  
nicht mehr bemerkbar.

Mit diesen Vorsichtsmaßregeln, die wir zum Schutze gegen  
Temperaturunterschiede um die Kugel angebracht hatten,  
maßen wir Temperaturen 1. am Siedepunkte des Benzophenons,  
2. am Schmelzpunkte des Zinks, 3. am Schmelzpunkte des  
Antimons.<sup>2)</sup> Die drei Thermolemente wurden dann am  
nächsten Tage aus dem Bade herausgenommen und entweder  
in ein Dampfbad aus siedendem Benzophenol, oder in einen  
Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes des Zinks, oder

1) W. Geibel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 69. p. 33—46. 1910.

2) Das Zink und das Antimon waren dieselben Proben, die bei der  
früheren Untersuchung benutzt worden waren. Die Analysen sind zu  
finden in Carnegie Institut Publ. Nr. 157. p. 87, 88; Sill. Journ. (4) 29.  
p. 159. 1910.

in einen ähnlichen Apparat mit Antimon eingeführt; darauf wurden sie wieder zur Bestätigung der Ablesungen in den Gasthermometerofen zurückgebracht. Diese Operationen zusammen machten eine Beobachtungsreihe aus, wie sie in den folgenden Tabellen angegeben ist. Insofern das Gasthermometer möglichst nahe auf die Temperatur der gewählten Eichpunkte (Benzophenon, Zink usw.) gebracht wurde, spielten die Thermoelemente nur die vermittelnde Rolle eines Übertragers, und in dieser Rolle kommen die individuellen Eigenschaften der Thermoelemente keineswegs zur Geltung, vorausgesetzt, daß die Drähte ursprünglich homogen waren. Die Gefahr einer Verunreinigung der Elemente und einer daraus entstehenden Inhomogenität ist bei diesen Temperaturen zu vernachlässigen. Selbst wenn sich eine solche Verunreinigung eingeschlichen haben würde, würde sie sich durch Unterschiede zwischen den Ablesungen der drei Elemente bei jeder Änderung des Gradienten bemerkbar gemacht haben, aber von solchen Unterschieden fand sich keine Spur.

Um eine ganz strenge Kontrolle über die Genauigkeit der Temperaturübertragung von der Kugel des Gasthermometers auf die Bezugspunkte und deren Unabhängigkeit von dem vermittelnden Thermoelement zu schaffen, bildeten wir beim Zink folgende besondere Anordnung aus: Wir stellten eine Stahlkugel von annähernd den Abmessungen der Gasthermometerkugel her und hängten sie in derselben Stellung im Nitratbade auf. In diese Kugel war die Zinkfüllung in ihrem Graphittiegel eingeschlossen (vgl. Fig. 2). In diesem Tiegel hatte das Thermoelement dieselbe Stellung inne, die es gegenüber der Kugel des Gasthermometers eingenommen hatte, und alle übrigen Bedingungen waren natürlich identisch. Auf diese Weise bestimmten wir den Schmelzpunkt des Zinks, und zwar in einem Nitratbade, in dem keine meßbaren Temperaturunterschiede im Gebiete um das schmelzende Zink herrschten, und wo der Temperaturgradient längs des Thermoelementes mit jenem rings um die Kugel des Gasthermometers selbst identisch war.

#### IV. Siedepunkt des Schwefels.

Schließlich machten wir einen Versuch, in diesem Gebiete eine Temperatur zu bestimmen, bei der das vermittelnde

Therm  
die  
Schw  
einen  
des S  
selber  
Appa  
Bure  
wir g  
Arbei  
werde  
den  
gung  
Spule  
die S  
halb  
of St  
das  
weiter  
war  
of St  
Ende  
damp  
um d  
etwa  
Schu  
oder  
form  
Schw  
Absi  
mini  
und  
kegel  
jetzt  
Der  
Kegel  
statt  
Die

Ar

Thermoelement ganz ausgeschaltet sein sollte. Wir tauchten die Gasthermometerkugel selbst in den Dampf siedenden Schwefels. Für diese Bestimmung wurde das Nitratbad durch einen geeigneten Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes des Schwefels ersetzt, während alle übrigen Bedingungen dieselben blieben. Beim Aufbau dieses in Fig. 3 dargestellten Apparates machten wir uns größtenteils die Erfahrungen des Bureau of Standards zunutze. Zu diesem Zwecke brachten wir gewisse Veränderungen an, die in der unveröffentlichten Arbeit des Hrn. G. A. Hulett aus Princeton vorgeschlagen werden, um die Bestimmung, soweit dies angängig ist, von den besonderen zur Anwendung gelangenden Versuchsbedingungen unabhängig zu machen.

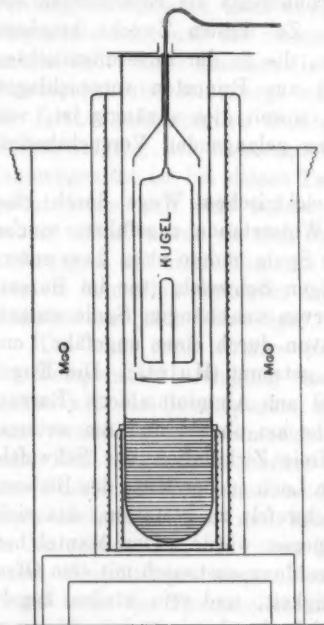
Die Wärme wurde auf elektrischem Wege durch eine Spule aus Draht von hohem Widerstande zugeführt, welche die Schwefelröhre umgab. Die Spule endete etwa 2 cm unterhalb der Oberfläche des flüssigen Schwefels (wie im Bureau of Standards üblich). Eine hiervon unabhängige Spule umgab das Dampfgebiet und wurde davon durch einen ungefähr 1 cm weiten ringförmigen Luftraum getrennt (Hulett). Die Kugel war zunächst von einem Mantel aus Aluminiumblech (Bureau of Standards) umgeben, der nahe am oberen und am unteren Ende Löcher hatte, um die freie Zirkulation des Schwefeldampfes zu gestatten, ferner ein Loch in der Mitte des Bodens, um das Entweichen flüssigen Schwefels zu gestatten, das sich etwa an dem Mantel kondensieren würde. Der Mantel bot Schutz gegen jeden direkten Strahlungsaustausch mit dem Ofen oder mit der siedenden Flüssigkeit, und sein steiles, kegelförmiges Dach leitete den sich kondensierenden flüssigen Schwefel von der Kugel fort. Später ersetzten wir, in der Absicht, diese Versuchsbedingungen zu verändern, den Aluminiummantel durch einen ähnlich gestalteten aus Glas (Hulett) und von etwas geringerem Durchmesser. Dieser hing an dem kegelförmigen Aluminiumdach des ersten Schutzmantels, das jetzt um mehrere Millimeter über die Seitenwände hinausragte. Der Effekt war, daß flüssiger Schwefel, der sich auf dem Kegel kondensierte, von dem Dachüberstand abtropfen konnte, statt an der Seitenwand entlang an der Kugel vorbei zu laufen. Die Strahlungsverhältnisse wurden durch den Ersatz von Alu-

minium durch Glas rings um die Kugel und unter dieser gleichfalls von Grund aus verändert.

Eine weitere Änderung wurde dadurch herbeigeführt, daß der Strom in den beiden Heizspulen verändert wurde. Wir versuchten Änderungen um etwa 40 v. H. in der die siedende Flüssigkeit umgebenden Hauptspule und änderten den Strom

in der oberen Spule von Null (wie im Bureau of Standards üblich) auf nahezu 40 v. H. der Stromstärke in der Hauptspule. Mit anderen Worten: wir veränderten die Temperatur des den Dampf umgebenden, 1 cm starken Luftmantels von dem normalen Gradienten (ohne Heizung in der oberen Spule) bis auf eine Temperatur gleich jener des Schwefelbades selbst.

Keine dieser Änderungen verursachte irgendeine meßbare Änderung in der Temperatur des Schwefeldampfes, wie sie von dem Gasthermometer verzeichnet wurde, vorausgesetzt, daß genügend Wärme zugeführt wurde, um die Röhre mit Dampf zu füllen. Während einiger Messungen entwich der Dampf frei zwischen der Glasröhre und dem Aluminiumdach und verbrannte dort.



Apparat zur direkten Bestimmung des Siedepunktes des Schwefels mit dem Stickstoffthermometer.

Fig. 3.

Die übrigen Einzelheiten und Maßverhältnisse des Schwefeldampfbades werden sich aus der im Maßstabe gezeichneten Fig. 3 ergeben. In der Figur ist die Anordnung mit dem Schutzmantel aus Aluminium wiedergegeben.

Der benutzte Schwefel wurde destilliert, um ihn von einem schwarzen Rückstande zu befreien, der sich bei jedem von

zwei  
Rück  
beste  
Siede  
sandt  
des S  
eine  
dem  
Temp  
ner  
Mess  
haben  
und  
liefern  
die S  
dampf  
trächt  
Gasth  
Um v  
des u  
enthic  
Teil  
Quec  
den  
den  
Kapil  
inden  
silber  
Kapil  
brach  
erfor  
in der

zwei Präparaten von Schwefel, Marke C. P., fand. Dieser Rückstand, der teilweise, wenn nicht ganz, aus Ferrosulfid besteht, würde vermutlich keinen merklichen Einfluß auf den Siedepunkt gehabt haben. Nach Beendigung dieser Versuche sandten wir den Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes des Schwefels an das Bureau of Standards ein, und dort wurde eine Anzahl von Messungen der Temperatur des Dampfes in dem Aluminiummantel gemacht und mit der entsprechenden Temperatur in einem der Schwefelbäder verglichen, die Waidner und Burgess geeicht und im Zusammenhange mit ihren Messungen mit dem Platin-Widerstandsthermometer beschrieben haben. Diese Messungen sind von den Herren Dickinson und Mueller<sup>1)</sup> beschrieben worden. Die Unterschiede beliefen sich im Höchstfalle auf 0,04°; dies mag ein Maß für die Sicherheit geben, mit welcher die Temperatur des Schwefeldampfes in einem von der üblichen Gestalt und Größe beträchtlich abweichenden Apparate wiedergegeben wird.

Bei Beendigung der Messungen wurden die Kugel des Gasthermometers und das Manometer auseinandergenommen. Um uns zu überzeugen, daß unsere Berechnung des Volumens des ungeheizten Raumes keinen unbekannten konstanten Fehler enthielt, bestimmten wir den außerhalb des Ofens liegenden Teil dieses Raumes auf folgende Weise: Wir brachten das Quecksilber, während die Kapillare offen in Luft endete, auf den Fixpunkt. Dann sperrten wir die Verbindung zwischen den beiden Manometerschenkeln ab und saugten durch die Kapillare ein bekanntes Volumen Luft (etwa 0,1 cm<sup>3</sup>) ein, indem wir aus dem kurzen Arm eine gewogene Menge Quecksilber entnahmen. Darauf schmolzen wir das offene Ende der Kapillaren zu, öffneten die Manometerverbindung wieder und brachten das Quecksilber wieder auf den Fixpunkt. Der hierzu erforderliche Druck ist ein Maß für das Volumen des Raumes in der Kapillaren und den Verbindungen. Die Ergebnisse waren:

Direkte Bestimmungen . . . .	0,159 cm <sup>3</sup>
	0,164 „

Mittelwert:	0,162 cm <sup>3</sup>
-------------	-----------------------

Im Jahre 1909 berechnet . . . .	0,168 cm <sup>3</sup>
---------------------------------	-----------------------

1) L. P. Dickinson u. P. Mueller, Journ. Washington Acad. 2. 1912.



Der Unterschied ist zu vernachlässigen.

Schließlich wurde die Lage des „Fixpunktes“ auf der Messingskala des Gasthermometers, die am oberen Ende des kurzen Armes des Instrumentes liegt und dessen „konstantes Volumen“ definiert, neu bestimmt, und es ergab sich, daß sie seit der ersten Bestimmung im Jahre 1909 um 0,18 mm verschoben worden war. Wir brachten deshalb in den Ergebnissen an dieser Konstanten eine passende Korrektur an.

Diese verschiedenen Kontrollversuche und Nachprüfungen vervollständigen die Beobachtungen. Die wichtigeren Konstanten des Instrumentes und die zu den Rechnungen benutzte Formel sind im Nachstehenden aus der früheren Arbeit<sup>1)</sup> wiedergegeben.

Material der Kugel . . . . .	80 v. H. reines Platin,
	20 v. H. reines Rhodium,
Volumen der Kugel . . . . .	$V_0 = 205,82 \text{ cm}^3$ ,
Volumen des ungeheizten Raumes	$v_1 = 0,31 \text{ cm}^3$ ,
	$\frac{v_1}{V_0} = 0,00150$ .

Ausdehnungskoeffizient des Materiales

der Kugel . . . . .	$10^6 \beta = 8,79 + 0,00161 t$
Gas . . . . .	reiner Stickstoff,
Anfangsdruck des Gases (vgl. Tab. I)	$p_0 = \text{rund } 500 \text{ mm}$ .

Bei den Rechnungen benutzte Formel:

$$t = \frac{1}{p_0 \alpha} \left[ p \left( 1 + \frac{3 \beta t}{1 + \frac{v_1}{V_0}} \right) - \dot{p}_0 \right],$$

wo  $p_0$  und  $p$  die korrigierten Drucke bei  $0^\circ$  bzw. bei  $t^\circ$  sind.

#### V. Versuchsergebnisse mit dem Nitratbade.

Tab. I enthält die Messungen des Nullpunktes des Instrumentes vor und nach jeder Erhitzung und soll dartun, daß dessen Änderungen durchaus innerhalb der zufälligen Ablesungsfehler am Barometer und Manometer liegen. In der dritten Spalte ( $p_0$ ) ist der gemessene Anfangsdruck des Gases in Millimetern Quecksilber bei  $0^\circ$  angegeben. Die Anbringung

1) A. L. Day u. R. B. Sosman, Carnegie Inst. Publ. Nr. 157. p. 52 1911.

der Korrektur für den „ungeheizten Raum“ ergibt die Drucke  $p_0$  der Spalte 4.

Tabelle I.

Messungen von  $p_0$ .

Datum	Reihennummer	$p_0'$	$p_0$
Erste Gasfüllung.			
17. Okt. 1911	1	486,08	485,98
19. "	4	486,05	486,00
21. "	7	486,06	486,01
21. "	8	486,05	486,00
Zweite Gasfüllung.			
26. "	9	501,91	501,86
27. "	10	501,91	501,86
31. "	12	501,87	501,82
31. "	13	501,88	501,83
2. Nov.	15	501,94*	501,89*
6. "	17	501,89	501,84
6. "	18	501,91	501,86
11. "	22	501,84	501,79
15. "	24	501,81	501,76
18. "	26	501,87	501,82
20. "	29	501,81	501,76
6. Dez.	30	501,79	501,74
8. "	35	501,84	501,79
11. "	38	501,82	501,77
22. "	43	501,83	501,78
27. "	48	501,77	501,72
2. Febr. 1912	54	501,86	501,81
15. "	61	501,88	501,83

\* Starker Wind, beide Quecksilbersäulen veränderlich.

Die in Tab. II enthaltenen Messungen sind nur als rohe Kontrolle für den Druckkoeffizienten  $\alpha$  des Gases eingeführt worden. Eine viel genauere Bestimmung dieser Konstanten für Stickstoff hat Chappuis<sup>1)</sup> ausgeführt, und seinen Wert für diese Konstante (0,0036681, entsprechend einem Druck von 502 mm) haben wir bei den folgenden Rechnungen benutzt.

1) P. Chappuis, Trav. Mem. Bur. Int. 13. 1907.

Diese Messungen liefern nur eine rohe Bestätigung dieses Wertes innerhalb der etwas weiteren Fehlergrenzen unseres Instrumentes. Die Spalten 3 und 4 enthalten die wie in Tab. I korrigierten Drucke beim Siedepunkte des Wassers.

Tabelle II.

Messungen von  $P_{100}$ .

Datum 1912	Reihen- nummer	$p'$	$p$	Baro- meter	$t$	$\alpha$
15. Febr.	58	683,51	683,69	754,3	99,790	0,0086684
15. "	59	683,49	683,67	753,7	99,768	0,0086685
15. "	60	683,46	683,64	753,4	99,757	0,0086686

Mittelwert 0,0086685

In Tab. III enthalten die Spalten 3 und 4 die Druckmessungen in der Nähe der drei Temperaturfixpunkte mit der gleichen Reduktion wie vorher.  $t$  (in Spalte 5) ist die Temperatur des Gasthermometers im Nitratbade und  $e$  (in Spalte 6) die zugehörige elektromotorische Kraft des Thermoelementes in Mikrovolt;  $e$  (in Spalte 7) ist die elektromotorische Kraft desselben Thermoelementes in Benzophenon bzw. Zink und Antimon, und die letzte Spalte enthält die entsprechenden Temperaturen des Gasthermometers.

Tabelle III.

Messungen mit dem Gasthermometer im Nitratbade.

Benzophenon, Siedepunkt.

Datum 1911	Reihen- Nr.	$p'$	$p$	$t$	$e$	$e$ am Fix- punkte	Temp. des Fix- punktes
18. Okt.	2	1023,36	1024,47	306,97	2379,8	2369,2	305,82
20. "	6	1020,60	1021,69	305,37	2364,7	2369,2	305,86
30. "	11	1053,07	1054,18	304,91	14944 <sup>1)</sup>	14996	305,82
1. Nov.	14	1054,84	1055,97	305,91	15002 <sup>1)</sup>	15005	305,96

Mittelwert 305,87

1) Kupfer-Konstantan-Thermoelement.

Tabelle III (Fortsetzung).

Zink, Schmelzpunkt.

Datum 1911	Reihen- Nr.	$p'$	$p$	$t$	$e$	$e$ am Fix- punkte	Temp. des Fix- punktes
18. Okt.	3	1216,27	1218,05	418,78	3429,4	3433,7	419,24
20. „	5	1215,85	1217,61	418,53	3427,1	3433,7	419,24
4. Nov.	16	1256,96	1258,76	419,32	3432,2	3433,7	419,48 <sup>1)</sup>
17. „	25	1256,54	1258,35	419,18	3432,9	3433,7	419,27
18. „	27	1255,85	1257,69	418,80	3429,0	3433,7	419,31
18. „	28	1254,96	1256,80	418,29	3423,8	3433,7	419,36
Mittelwert							419,28

Antimon, Schmelzpunkt.

10. Nov.	19	1627,10	1630,58	629,66	5525,8	5527,7	629,84
10. „	20	1627,09	1630,57	629,66	5525,2	5527,7	629,90
10. „	21	1626,96	1630,44	629,58	5524,2	5527,7	629,92
14. „	23	1625,03	1628,59	628,54	5515,5	5527,7	629,73
Mittelwert							629,85

## VI. Interpolationsformel.

Für eine passende Interpolation bei Anwendung von Thermoelementen in diesem Temperaturgebiete ist die nachstehende Gleichung bis zum Schmelzpunkte des Kupfers bis auf 0,3° genau, läßt sich aber über diese Temperatur hinaus oder unterhalb des Siedepunktes des Benzophenons nicht anwenden:

$$e = -308 + 8,2294t + 0,001649t^2.$$

Auf das bei unserer letzten Veröffentlichung über diesen Gegenstand<sup>2)</sup> benutzte Normalelement bezogen, lieferte diese Gleichung folgende elektromotorische Kräfte:

1) Weite Temperaturschwankung am Manometer. Dieser Wert ist bei der Mittelbildung fortgelassen worden.

2) A. L. Day u. R. B. Sosman, Carnegie Instit. Publ. Nr. 157. p. 109 ff. Wegen der Messung und der Interpolation der Temperaturen oberhalb 1082,6° sei der Leser auf dieselben Seiten verwiesen, wegen der Temperaturen unterhalb 305,9° auf L. H. Adams u. J. Johnston, Sill. Journ. 33. 1912.

Fixpunkt	Temp. (Stickstoff- thermo- meter)	Normal- Thermo- element (in Mikro- volt)	EMK. berechnet (in Mikro- volt)	Differenz	
				beob. in Mikro- volt	ber. in °C.
Benzophenon (Siedepunkt)	305,9°	2365	2364	+1	+0,1
Cadmium (Schmelzpunkt)	320,8	2502	2502	0	0,0
Zink (Schmelzpunkt)	419,3	3429	3432	-3	-0,3
Antimon (Schmelzpunkt)	629,8	5530	5529	+1	+0,1
Silber (Schmelzpunkt)	960,0	9113	9112	+1	+0,1
Gold (Schmelzpunkt)	1062,4	10295	10296	-1	-0,1
Kupfer (Schmelzpunkt)	1082,6	10534	10534	0	0,0

## VII. Versuchsergebnisse am Schwefel.

Die Tab. IV enthält die im Schwefeldampfbade gemachten Messungen.  $p'$  und  $p$  stellen die in derselben Weise wie bisher korrigierten Gasthermometerdrucke dar,  $t$  die daraus sich ergebende Temperatur. In den weiteren Spalten folgen dann der auf die Höhe des Meeresspiegels unter 45° Breite reduzierte Barometerstand und der auf 760 mm Druck reduzierte Siedepunkt.

Tabelle IV.

Direkte Messung des Siedepunktes des Schwefels.

Datum 1912	Reihen- Nr.	$p'$	$p$	$t$	Baro- meter	$t$ bei 760 mm
31. Jan.	49	1298,77	1301,07	443,21	746,8	444,45
31. „	50	1298,83	1301,16	443,26	747,0	444,43
31. „	51	1298,84	1301,17	443,27	747,0	444,44
1. Febr.	52	1299,14	1301,44	443,42	748,4	444,47
1. „	53	1299,14	1301,44	443,42	748,2	444,48
3. „	55	1299,70	1302,00	443,73	752,0	444,45
3. „	56	1299,50	1301,81	443,62	751,4	444,40
3. „	57	1299,55	1301,87	443,66	751,0	444,47

Mittelwert 444,45

Tabelle V.  
Gasthermometerbestimmungen des Siedepunktes des Schwefels seit 1890.

Datum	Verfasser	Thermometer	Gas	Druck in mm	Ursprüng- liche Zahl	Korri- gierte Zahl	Konst. Vol. Stickstoffska- la			Thermo- dynam. Skala	Bemerkungen
							$p_0 = 1000$	$p_0 = 760$	$p_0 = 500$		
1890	Callendar u. Griffiths	Konst. Druck	Luft	760	444,53 <sup>1)</sup>	—	444,71	444,76	444,81	444,91	Indirekt mit Pt- Widerstands- Thermometer
1902	Chappuis u. Harker	Konst. Vol.	Stickstoff	530	445,2 <sup>2)</sup>	444,7 <sup>3)</sup>	444,60	444,65	444,70	444,80	
1908	Eumor- fopoulos	Konst. Druck	Luft	760	443,58 <sup>4)</sup>	444,55 <sup>5)</sup>	444,73	444,78	444,83	444,93	Direkt
1911	Holborn u. Henning	Konst. Vol.	Wasserstoff Helium Stickstoff	623 612 625	444,51 <sup>6)</sup> (444,39)	—	444,31	444,36	444,41	444,51	Indirekt mit Pt- Widerstands- Thermometer
1912	Day u. Sosman	Konst. Vol.	Stickstoff	502	444,45	—	444,35	444,40	444,45	444,55	Direkt

1) H. L. Callendar u. E. H. Griffiths, Phil. Trans. (A) 192. p. 119—157. 1891.

2) P. Chappuis u. J. A. Harker, Trav. Mem. Bur. Int. 12. 1902.

3) l. c. p. 90.

4) N. Eumorfopoulos, Proc. Roy. Soc. (A) 81. p. 339—362. 1908.

5) N. Eumorfopoulos, Proc. Roy. Soc. (A) 83. p. 106—108. 1910.

6) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. 35. p. 761—774. 1911. Der für „Stickstoff“ angegebene Wert ist nach der Tabelle der experimentell gefundenen Werte der Verfasser berechnet worden. Die Verfasser geben in ihrer Arbeit nur das Endmittel nach der thermodynamischen Skala an.

In der Tab. V haben wir sämtliche seit 1890 mit dem Gasthermometer ausgeführten Bestimmungen des Siedepunktes des Schwefels zusammen mit den für eine sinngemäße Vergleichung der Bestimmungen erforderlichen Angaben zusammengestellt. Die Spalte 5 enthält den Anfangsdruck des benutzten Gases und Spalte 6 den ursprünglichen Wert nach der Veröffentlichung des Verfassers nebst einem Hinweise auf den Ort der Veröffentlichung. Zwei von diesen Bestimmungen sind nachträglich von den Verfassern selbst korrigiert worden. Diese Korrekturen sind (mit entsprechendem Hinweise) in Spalte 7 angegeben.

Insofern als diese verschiedenen Bestimmungen unter einigermassen verschiedenen Gasverhältnissen angestellt worden sind, sind die Ergebnisse ohne Beziehung auf irgendeine gemeinsame Einheit nicht unmittelbar vergleichbar. Die vier folgenden Spalten enthalten solche Reduktionen zum Zwecke bequemer Vergleichung. Unsere eigenen Beobachtungen sind mit den in der Spalte „Konst. Vol. Stickstoffskala  $p_0 = 500$ “ enthaltenen Zahlenwerten ohne weiteres vergleichbar. Den besten Vergleich gestattet die Reduktion auf die thermodynamische Skala angesichts des Umstandes, daß die seitens der verschiedenen Beobachter benutzten verschiedenen Gase verschieden stark von dem Verhalten eines vollkommenen Gases abweichen, das sich bei konstantem Volumen von demselben Anfangsdruck aus ausdehnt. Es ist zu bemerken, daß die kleinen Unterschiede zwischen den vier Spalten tatsächlich arithmetischer Natur sind und nicht experimenteller, da keine der ursprünglichen Bestimmungen eine größere Genauigkeit als  $0,05^\circ$  für sich in Anspruch nehmen kann.

Die im Vorstehenden angeführte Bestimmung von Callendar und Griffiths, die häufig als direkte angezogen wird, ist in Wahrheit eine indirekte. In seiner ersten Untersuchung<sup>1)</sup> hat Callendar gezeigt, daß seine parabolische Formel die Widerstandsänderung des Platins mit der durch das Luftthermometer unter konstantem Druck bestimmten Temperatur bis hinauf zu  $600^\circ$  bis auf  $1^\circ$  darstellte. In dieser neueren Arbeit<sup>2)</sup> hat er durch eine Vergleichung zweier Widerstands-

1) H. L. Callendar, Phil. Trans. 1887.

2) H. L. Callendar, Phil. Trans 1891.



thermometer mit dem Luftthermometer, bei der er den Schwefel nur als konstantes Temperaturbad benutzte, gezeigt, daß sein ursprünglicher Wert  $\delta = 1,57$  auch für diese Thermometer innerhalb der Fehlergrenzen die Ergebnisse darstellt. Dieser Wert für  $\delta$  wurde dann benutzt, um den mit verschiedenen Platinthermometern in der üblichen (Meyerschen) Form der Schwefelsiederöhre bestimmten Siedepunkt des Schwefels zu berechnen.<sup>1)</sup>

1) Die Luftthermometerbeobachtungen von Callendar und Griffiths in Schwefeldampf umfassen 14 Ablesungen, die am Freitag, 12. September 1890 zwischen 4<sup>h</sup> 52' und 5<sup>h</sup> 30' p. m. und am folgenden Morgen zwischen 8<sup>h</sup> 25' und 9<sup>h</sup> 07' a. m. gemacht worden sind, und zwar (vgl. Phil. Trans. (A) 182. p. 139. 1891):

Freitag, 12. September 1890.

Zeit	Temp.
4 <sup>h</sup> 52' p. m.	444,52°
5 02 "	444,90
5 06 "	444,68
5 18 "	444,77
5 21 "	444,79
5 26 "	444,94
5 30 "	444,98

Sonnabend, 13. September 1890.

Zeit	Temp.
8 <sup>h</sup> 25' a. m.	444,51°
8 28 "	444,51
8 38 "	444,52
8 42 "	444,53
8 48 "	444,54
8 50 "	444,52
9 07 "	444,61

Über den mit dem Luftthermometer benutzten Schwefel werden die nachstehenden Angaben gemacht (vgl. l. c. p. 140):

„Der am Freitag benutzte Schwefel wurde vor dem Erstarren aus dem Apparate ausgegossen. Es zeigte sich, daß er stark entfärbt war, und zwar wegen der Anwesenheit verschiedener Verunreinigungen, die von Rückständen von Öl, Mennige usw. herrührten, die zum Verdichten der Eisenrohre benutzt worden waren. Am Sonnabend wurde frischer Schwefel benutzt, und dieser schien bei der Prüfung kaum eine Veränderung erlitten zu haben.“

Trotz des Umstandes, daß die Bedingungen bei der Beobachtung am Sonnabend günstiger gewesen zu sein scheinen, wurden diese Beobachtungen doch mit folgender Begründung (l. c. p. 140) verworfen:

„Die aus den Beobachtungen mit den Platinthermometern  $M_1$  und  $M_2$  unter Zugrundelegung des Wertes  $\delta = 1,570$  in der Formel (d) berechneten Mittelwerte sind:

am Freitag . . . .  $t = 444,78^\circ \text{C.}$   
 am Sonnabend . . . .  $t = 444,84^\circ \text{C.}$

Die aus den gleichzeitigen Beobachtungen mit dem Luftthermometer abgeleiteten Mittelwerte von  $t$  sind:

am Freitag . . . .  $t = 444,80^\circ \text{C.}$   
 am Sonnabend . . . .  $t = 444,52^\circ \text{C.}$

Wie man sieht, stimmt der am Freitag gefundene Wert mit dem

## VIII. Zusammenfassung.

Die neuen Gasthermometertemperaturen, welche die vorliegende Untersuchung geliefert hat, sind in Tab. VI zusammengestellt, und zwar (Spalte 2) bezogen auf Stickstoff, der sich bei konstantem Volumen von einem Anfangsdruck von 760 mm ausdehnt, und (Spalte 3) bezogen auf die thermodynamische Skala. Diese Werte treten an die Stelle der entsprechenden

aus den Beobachtungen mit dem Platinthermometer abgeleiteten vollkommen überein. Der aus den Beobachtungen vom Sonnabend abgeleitete Wert von  $t$  ist um  $0,32^\circ$  zu niedrig. Es ist aber wahrscheinlich, daß der Wert von  $m k$ , der zur Reduktion der an jenem Tage gemachten Beobachtungen benutzt worden ist, ein wenig zu groß ist.“

„... Wir können daher schließen, daß diese Versuche, soweit sie reichen, eine vollkommene Bestätigung des im Jahre 1887 gefundenen Wertes von  $\delta$  bilden und zeigen, daß der Platindraht sich in der Zwischenzeit nicht merklich verändert hat.“

Über den benutzten Apparat entnehmen wir einem anderen Teile der Arbeit (p. 120) folgende Einzelheiten:

„Wir konstruierten deshalb zwei neue Thermometer,  $M_1$  und  $M_2$ , aus den Resten der alten Spirale (1887) und verglichen diese sehr sorgfältig mit dem Luftthermometer bei einer Temperatur, die dem Siedepunkt des Schwefels sehr nahe lag... Das Ergebnis stimmt vollkommen mit dem im Jahre 1887 erhaltenen überein und zeigt, daß der Wert des Koeffizienten  $\delta$  sich in der Zwischenzeit nicht merklich verändert hat.

„Der zu dieser Vergleichung benutzte Apparat (das mit dem Luftthermometer benutzte Schwefelbad) war zwar als konstantes Temperaturbad für hohe Temperaturen nützlich, aber zur Bestimmung der wahren Temperatur des Schwefeldampfes nicht gut brauchbar. Wir stellten deshalb eine weitere Versuchsreihe in einer Meyerschen Röhre an, die sich für den Zweck als brauchbarer erwies.“

Auf p. 145 findet sich folgende Angabe über das (in der Meyerschen Röhre nur mit Widerstandsthermometern gewonnene) Endergebnis:

„Nehmen wir für die Thermometer  $L$ ,  $M_1$  und  $M_2$   $\delta = 1,570$  an, so finden wir für die entsprechende Lufttemperatur den Wert

$$t = 444,58^\circ \text{C.}$$

Wir glauben, daß dieser Wert bis auf  $0,1^\circ$  die wahre Temperatur des Dampfes des unter einem Drucke von 760 mm frei siedenden Schwefels angibt.“

Der für  $\delta$  angenommene Wert ist durchaus von der mit dem Luftthermometer bestimmten Temperatur abhängig und kann nicht genauer sein als diese Bestimmung. Auf Grund der oben angeführten Messungen mit dem Luftthermometer dürfte  $0,5^\circ$  als ein besseres Maß für die Unsicherheit des endgültigen Siedepunktes des Schwefels erscheinen.

Temperaturangaben in unseren bereits genannten Veröffentlichungen.

Tabelle VI.

Zusammenfassende Tabelle.

Punkt	Temperatur		Bemerkungen
	Konst. Volumen $p_0 = 1 \text{ Atm.}$	Thermo- dynam. Skala	
Benzophenon (Kahlbaum), Siedepunkt bei 760 mm	305,85°	305,9°	Durch Platin-Rhodium- und Kupfer-Konstan- tan-Thermoelemente übertragen
Cadmium, Schmelzpunkt	320,8	320,9	Interpoliert
Zink, Schmelzpunkt	419,3	419,4	Durch Thermoelemente übertragen
Schwefel, Siedepunkt bei 760 mm	444,40	444,55	Direkt
Antimon (Kahlbaum), Schmelzpunkt	629,8	630,0	Durch Thermoelemente übertragen
Aluminium, Schmelzpunkt	658,5	658,7	Interpoliert

Schließlich fügen wir noch eine vergleichende Tabelle an, die, auf dieselbe (thermodynamische) Skala bezogen, unsere Ergebnisse mit denen von Holborn und Henning in der letzten Veröffentlichung der Reichsanstalt gewonnenen vergleicht.

Tabelle VII.

Vergleichende Tabelle. Thermodynamische Skala.

Punkt	Holborn u. Henning 1911	Day u. Sosman 1912
Benzophenon	305,9	305,9
Cadmium	320,9	320,9
Zink	419,4	419,4
Schwefel	444,5 <sub>1</sub>	444,5 <sub>2</sub>
Antimon	Holborn u. Day 630,6	630,0

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution, März 1912.

(Eingegangen 7. April 1912.)

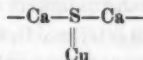
**8. Über die Phosphoreszenz von Selenverbindungen;  
von W. E. Pauli.**

Das Nachleuchten der unter dem Namen Phosphore bekannten Sulfide von Ca, Sr und Ba wird bekanntlich verursacht durch den Zusatz von einem Schwermetall, wie Cu, Bi, Mn, Zn usw. Lenard und Klatt haben gezeigt, daß zur Bildung eines phosphoreszenzfähigen Molekülkomplexes die Verkettung der Atome nötig ist: Erdalkali, Schwefel und Schwermetall (z. B. Ca, S, Cu). Die Rolle, welche diese drei Atomsorten bei dem Phosphoreszenzvorgang spielen, ist folgende: Das Schwermetallatom liefert den lichtelektrisch empfindlichen Bestandteil. Das Schwefelatom scheint nach den bisherigen Untersuchungen die Aufspeicherung der eingestrahnten Energie zu besorgen. Man stellt sich vor<sup>1)</sup>, daß das von dem Schwermetallatom ausgeschleuderte Elektron in der Nähe oder an dem Schwefelatom festgehalten wird. Das Atom des Erdalkalis schließlich scheint eine weniger wichtige Rolle bei dem Leuchtprozeß zu spielen.<sup>2)</sup> Hierauf deutet schon der Umstand hin, daß wir im Zinksulfid einen Körper besitzen, der bei Zusatz von sehr wenig Schwermetall (Mn oder Cu) die Fähigkeit hat, sehr schön nachzuleuchten. Hier ist das Atom des Erdalkalis schon ersetzt durch ein anderes Atom, nämlich durch Zink. Es erweckt den Anschein, als ob das Erdalkaliatom nur dazu nötig sei, den Schwefel zu binden, so daß kein

1) Vgl. P. Lenard, Über Lichtemission und deren Erregung, Heidelberger Akad. 1909.

2) Der als Bindemittel verwandte Zusatz eines leicht schmelzbaren Salzes (wie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) hat keine wesentliche Bedeutung für das phosphoreszenzfähige Molekül. Es kann denn auch, wie ich schon gezeigt habe (W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. p. 739. 1911) durch ein anderes Sulfid ein Erdalkali ersetzt werden (z. B.  $\text{SrS}$  bei einem Ca-Phosphor).

eigentliches Sulfid des Schwermetalls beim Glühen des Präparates entstehen kann. Zusammen mit dem Schwefel muß dann das Erdalkaliumatom auf jeden Fall ein Medium ergeben, das — wie der Schwefel allein — eine hohe Isolationsfähigkeit besitzt; in ihm ist das Schwermetallatom als Oszillator angelagert. Man sieht, daß die beiden wichtigsten Atomsorten des phosphoreszenzfähigen Komplexes



entschieden das Schwermetallatom und das Schwefelatom sind; beide sind unerläßlich, während das Atom des Erdalkalis unter Umständen entbehrlich ist.

Es war mir deshalb die Frage interessant, ob das Schwefelatom überhaupt einzig in seiner Art ist, d. h. ob es durch kein anderes ihm nahestehendes Atom ersetzbar ist. Versuche, die schon seit längerer Zeit<sup>1)</sup> mit Selen von mir unternommen worden waren, schienen mir indes nicht einwandfrei genug, da es mir nicht gelang, schwefelfreies Selen zu erhalten. Erst durch das Entgegenkommen der Firma Kahlbaum-Berlin war es mir möglich, die nachfolgend mitgeteilten Versuche mit reinem Selen auszuführen.

Diese Versuche haben ergeben, daß das Selen sehr wohl die Stelle des Schwefels einnehmen kann.<sup>2) 3)</sup> Man erhält bei

1) Die hier mitgeteilten Versuche erstrecken sich über drei Jahre.

2) Von anderer Seite ist zwar behauptet worden, dem CaSe fehle im Gegensatz zu CaS die Fähigkeit, zu phosphoreszieren, vgl. O. Dammmer, Handb. d. anorg. Chem. 1. p. 706. 1892.

3) Nach Abschluß meiner Versuche gelangte mir eine Mitteilung von E. Becquerel zu Gesicht, nach welcher dieser auch schon versucht hat, den Schwefel durch Cyan und Selen zu ersetzen (vgl. E. Becquerel, Ann. de chim. et phys. 55. p. 54. 1859). Er gibt aber über seine Herstellungsversuche keine näheren Angaben, sondern beschränkt sich darauf zu sagen, daß Selen mit Sr zusammen eine grün phosphoreszierende Masse ergeben habe und fährt fort: „Si l'on pouvait disposer d'une certaine quantité de sélénium, on obtiendrait sans doute des matières phosphorescentes analogues aux sulfures.“

Es ist selbstverständlich, daß diese Versuche nicht beweiskräftig sein können, da sie zu einer Zeit gemacht sind, wo man noch nicht die ausschlaggebende Rolle der geringen Schwermetallzusätze kannte. Im

geeigneter Darstellung Präparate, die gut nachleuchten, wenn auch nicht in der Intensität, mit der die Schwefelphosphore nachleuchten. Ist die Herstellung von Phosphoren nach Lenard und Klatt schon mit einiger Mühe verbunden, so sind diese Präparate noch weit empfindlicher gegen die verschiedenen variablen Faktoren bei der Herstellung, so vor allem gegen die Glühtemperatur, Glühdauer, Abschluß gegen Luft und Erhaltungsgeschwindigkeit im Tiegel.

Die nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen sind nicht in der Absicht gemacht worden, sämtliche Eigenschaften aller Banden erschöpfend festzustellen, sondern sie hatten nur den Zweck, zu entscheiden, ob und in welcher Weise sich die neuen Präparate von den Schwefelphosphoren unterscheiden.<sup>1)</sup>

Obwohl ca. 150 Präparationsversuche gemacht wurden, so gelang es mir doch nur, die Selenphosphore von CaBi, SrCa, SrBi, SrPb, BaPb, BaCu herzustellen. Auffallend war es mir, daß manche Schwermetalle, die in den Schwefelphosphoren so intensive Banden entwickeln, trotz aller Bemühungen kein Nachleuchten im Selenpräparat zeigen wollten, daß ferner dasselbe Schwermetall nicht in allen drei Selenverbindungen (Ca, Sr, Ba) Phosphoreszenz hervorrufen kann. So gelang es z. B. nicht, herzustellen: CaCuSe und BaCuSe, wohl aber SrCuSe, ferner nicht BaBiSe, wohl aber CaBiSe und SrBiSe. Die zuletzt erwähnte Tatsache findet sich übrigens auch bei den Schwefelpräparaten. So ergeben z. B.

	in CaS	SrS	BaS
Mn	Phosphoreszenz	Phosphoreszenz	keine Ph.
Ni	"	"	" "
Sb	"	keine Ph.	" "
Zn	keine Ph.	Phosphoreszenz	" "
Ag	Phosphoreszenz	"	" "

übrigen stehen die Versuche von E. Becquerel mit meinen in Widerspruch, denn reines SrSe leuchtet nur ganz unwesentlich in keiner definierbaren Farbe. Offenbar hatte E. Becquerel damals eine starke Verunreinigung durch Kupfer.

1) Mit eingehenderen Untersuchungen über die Selenpräparate ist zurzeit Hr. Kittelmann im hiesigen Institut beschäftigt.

## Allgemeine Präparationsangaben.

Es ist selbstverständlich, daß zu allen Selenphosphoren als leicht schmelzbare Zusätze nur solche verwendet werden dürfen, die das Atom S nicht enthalten, ausgeschlossen sind daher  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  usw. Durch eine recht geringe Menge  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Zusatz wird schon die gewöhnliche Bande des betr. Metalles im Schwefelphosphor auch im Selenpräparat hervorgebracht. So ergab schon 0,03 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Zusatz zu 2 g CaSe mit Bi die blaue Wismutbande des Schwefelpräparates.

Einige Umständlichkeit machte es, daß bei gewöhnlicher Glühtemperatur ein Auskleiden des Tiegels mit Platin (zur Vermeidung von Verunreinigung durch die Tiegelwand) nicht mehr möglich ist, weil das Selenpräparat das Platin zu stark angreift. Ich habe dann versucht, die Tiegelwand mit dem Carbonat des betreffenden Erdalkalis auszukleiden. Das hatte aber auch keinen Erfolg, weil das Selen sehr bald während des Glühens auch in die äußere Schicht geht und eine eventuelle Verunreinigung durch die Tiegelwand doch erfolgt. Am einfachsten fand ich folgendes Verfahren: Das fertig gemischte Präparat wird nach Anfeuchten mit reinem Alkohol in die Form eines Seegerkegels gepreßt und so in den Glüh-tiegel gesetzt. Nach dem Glühen wird dann die Basis der Pyramide abgeschlagen und nur der Teil verwandt, der frei im Tiegel saß.

## Glühtemperatur und -Dauer.

Für günstig habe ich gefunden, wenn die Glühtemperatur im allgemeinen 10 Min. nicht überschreitet und wenn möglichst schnell zu der Temperatur gegangen wird, die das Präparat nötig hat. Das Treffen der Glühtemperatur scheint mir der wichtigste Punkt bei der Herstellung zu sein; ich habe mir durch Probieren geholfen, wie auch bei den Schwefelpräparaten. Als ein typisches Beispiel dafür, wie abhängig das Gelingen der Präparate von der Temperatur ist, kann  $\text{SrBiSe}$  gelten; bei einer ganz bestimmten, ziemlich hohen Temperatur tritt die intensive gelbe Bande auf, die aber leicht wieder verschwindet bei zu hoher oder zu langer Glut (jedenfalls deshalb, weil dann zuviel Selen verdampft ist). Diese Empfind-



lichkeit ist so groß, daß ich nie völlig homogene Präparate erhalten konnte. — Stets ist nötig, die Präparate im Tiegel erkalten zu lassen und dann sofort einzuschmelzen, da sie an der Luft sehr rasch verderben.

Auffallend ist die lebhaftige Eigenfärbung der gelungenen Präparate, die stets der Farbe des Nachleuchtens ähnlich ist.

#### Beispiele.

Präparat	Eigenfärbung	Nachleuchten
SrCuSe	grüngrau	grünblau
CaBiSe	gelb	orange
SrBiSe	gelb	zitronengelb
SrPbSe	graublau	hellblau

Man könnte bei den vorliegenden Präparaten die Frage aufwerfen: Ist das Nachleuchten nicht doch etwa auf Spuren von Schwefel im Selen zurückzuführen? Wenn auch das Selen chemisch als schwefelfrei zu bezeichnen ist, so könnten doch vielleicht Mengen, die chemisch nicht mehr nachweisbar sind (ebenso wie der letzte Rest von Cu im gereinigten Sulfid) das Nachleuchten verursachen. Gegen diese Annahme sprechen meines Erachtens folgende Gründe:

1. Die spektrale Lage der Banden im Selenpräparat ist durchaus verschieden von derjenigen, die im Sulfid beobachtet wird.

2. Die entsprechende Bande des Schwermetalles (im Sulfid) ist gleichzeitig mit der Selenbande nicht vorhanden. Sie tritt dagegen sofort auf, wenn als leicht schmelzbarer Zusatz auch nur eine geringe Menge eines Salzes von einer Schwefelverbindung genommen wird.

3. Die Temperatureigenschaften der Banden im Selenpräparat sind verschieden von denen desselben Metalles im Sulfid.

4. Dasselbe Schwermetall müßte, falls der Schwefelrest im Selen die Ursache des Leuchtens wäre, in allen denjenigen Selenverbindungen der Erdalkalien Leuchten hervorbringen, bei welchen dasselbe Metall in den Schwefelphosphoren Nachleuchten verursachen kann. Das ist aber nicht der Fall; z. B.

es ist mir nicht gelungen, Nachleuchten hervorzurufen im  $\text{CaCuSe}$ ,  $\text{BaBiSe}$  usw.

#### Ca-Selenphosphore:

Herstellung des reinen Calciumseleniums: Reines  $\text{CaCO}_3$  wurde zu  $\text{CaO}$  geglüht und gleiche Gewichtsmengen von Se und  $\text{CaO}$  innig gemischt und darauf im Porzellantiegel mit Platinfolie ausgekleidet, geglüht. (Da die hierzu nötige Glüh-temperatur eine ziemlich niedrige ist, so kann Platin verwendet werden.) 10 Min. Glühdauer bei mäßiger Rotglut genügen. Das reine Calciumselen ist fast rein weiß, färbt sich indes sehr rasch an der Luft rosa bis braun; es ist daher sofort einzuschmelzen. Calciumselen leuchtet nicht nach, ebenso leuchtet  $\text{CaSe}$  mit einem Zusatz ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) zusammen geglüht nur sehr schwach in keiner ausgesprochenen Farbe nach. Die Herstellung der Selenphosphore ist im übrigen ganz so wie die der Schwefelpräparate. Es ist nur nötig, sofort nach der Herstellung das Präparat einzuschmelzen. Manche Präparate verderben an der Luft trotz aller Vorsicht so rasch, daß das eingeschmolzene Präparat schon an manchen Stellen nicht mehr leuchtet.

Bei den Schwefelphosphoren gelingt die Präparation von Ca-Phosphoren sehr leicht (Bariumphosphore sind wesentlich empfindlicher). Bei den Selenphosphoren ist mir nur ein Ca-Präparat gelungen, nämlich  $\text{CaBi}$ .

#### Zusammensetzung.

2 g  $\text{CaSe}$ ; 0,0003 g Bi; 0,08 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . 12 Min. geglüht, Nachleuchten orange. Das Präparat gelingt auch mit weniger Zusatz an  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

#### Sr-Se-Phosphore:

$\text{SrSe}$  ist frisch geglüht hellrosa, wird aber rasch an der Luft braungelb. Es wurden die gleichen Gewichtsmengen  $\text{SrCO}_3$  und Se zusammen geglüht; 10 Min. genügen.

Reines  $\text{SrSe}$  leuchtet fast nicht nach. Mit Zusatz von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  war ein schwach grünliches Leuchten zu bemerken.

Die Herstellung der SrSe-Präparate ist von den drei Erdalkalien die einfachste.

*SrSeCu:*

2 g SrSe; 0,07 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; 0,02 g  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ; 0,00018 g Cu.  
10 Min. geglüht. Nachleuchten blaugrün.

*SrSeBi:*

2 g SrSe; 0,1 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; 0,0004 g Bi. 8 Min. geglüht.  
Gelbes Nachleuchten.

*SrSePb:*

2 g SrSe; 0,1 g  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ; 0,00028 g Pb. 12 Min. geglüht.  
Verdirbt außerordentlich rasch an der Luft. Nachleuchten himmelblau.

*BaSe-Phosphore:*

BaSe wird ebenso wie CaSe und SrSe hergestellt; es ist hellbraun gefärbt.

*BaSePb:*

2 g BaS; 0,09 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; 0,0009 g Pb. 8 Min. geglüht.  
Rotes Nachleuchten, das sehr schnell abklingt.

*BaSeCu:*

2 g BaSe; 0,04 g  $\text{CaFe}_2$ ; 0,00025 g Cu. 6 Min. geglüht.  
Leuchtet nur momentan gelbgrün.

Die Barium-Selen-Phosphore müssen im Vakuum aufbewahrt werden, da die selbst eingeschmolzenen Präparate nach 8 Tagen völlig verdorben sind.

**Ausmessung der Bandenmaxima.**

Die Ermittlung der Maxima der Banden geschah mit dem Spektralapparat; die Präparate wurden mit dem Lenardschen Funkenphosphoreskop erregt. Es ergab sich:

*CaSeBi:*

Orange Bande:  $\lambda = 610 \mu\mu$ .

*SrCuS:*

Blaue Bande:  $\lambda = 470 \mu\mu$ , grüne Bande:  $\lambda = 540 \mu\mu$ .

*SrBiSe:*Gelbe Bande:  $\lambda = 585 \mu\mu$ .*SrPbSe:*Blaue Bande:  $\lambda = 475 \mu\mu$ .*BaSePb:*Rote Bande:  $\lambda = \text{ca. } 620 \mu\mu$  (schlecht zu bestimmen wegen geringer Intensität).*BaSeCu:*Gelbgrüne Bande:  $\lambda = \text{ca. } 550 \mu\mu$ .

Die Frage, ob die Beziehung

$$\frac{\lambda}{\sqrt{D}} = \text{const.}$$

für analoge Banden in den drei Erdalkalien auch hier besteht, mußte offen bleiben wegen der geringen Zahl von beobachteten Präparaten. Auch wurde einstweilen von einer Bezeichnung der Banden Abstand genommen aus dem gleichen Grunde.

## Verhalten der Banden bei hohen und tiefen Temperaturen.

Die Präparate wurden untersucht bei sechs verschiedenen Temperaturen; nämlich bei  $-180^\circ$ ,  $-78^\circ$  (Mischung von fester Kohlensäure mit Äther),  $+15^\circ$ ,  $+100^\circ$ ,  $+200^\circ$ ,  $+250^\circ$ .

Für das Verhalten der einzelnen Banden ergab sich folgendes:

*CaSeBi:*

Orange Bande: bei  $-180^\circ$  im unteren Momentanzustand, Nachleuchten fast Null. Bei  $-78^\circ$  helles Nachleuchten, anscheinend Maximum. Bei  $+15^\circ$  schwächer, bei  $+100^\circ$  verschwunden.

*SrSeCu:*

Grüne Bande: bei  $-180^\circ$  im unteren Momentanzustand, bei  $-78^\circ$  Dauer, ebenso bei  $+15^\circ$  und  $+100^\circ$ ; bei  $+200^\circ$  verschwunden. — Blaue Bande: Dauer bei  $-180^\circ$ , schwach bei  $-78^\circ$ , bei  $+15^\circ$  fast momentan, bei  $+100^\circ$  verschwunden.

*SrBiSe:*

Gelbe Bande: Momentan bei  $-180^{\circ}$ , ebenso bei  $-78^{\circ}$ . Dauer bei  $+15^{\circ}$ , Maximum bei  $+100^{\circ}$ , bei  $250^{\circ}$  verschwunden.

*SrSePb:*

Blaue Bande: Dauer bei  $-180^{\circ}$ , schwächer bei  $-78^{\circ}$ . Fast momentan bei  $+15^{\circ}$ .

*BaSePb:*

Rote Bande: schwaches Nachleuchten bei  $-180^{\circ}$ , Maximum bei  $-78^{\circ}$ .

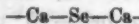
*BaSeCu:*

Gelbgrüne Bande: Dauerzustand unterhalb  $-180^{\circ}$ , bei  $-180^{\circ}$  nur schwaches Nachleuchten, dagegen stark momentan bei  $+15^{\circ}$ .

Man sieht, daß alle Banden der Selenpräparate eine auffallend niedrige Temperaturgrenze des Nachleuchtens besitzen; im allgemeinen genügen schon  $+100^{\circ}$ , um die Banden in den oberen Momentanzustand zu versetzen. Dagegen leuchten fast alle in der Kälte gut nach; bei den Bariumpräparaten scheint der Dauerzustand bei manchen Phosphoren so niedrig zu liegen, daß er bei  $-180^{\circ}$  noch nicht erreicht ist. Diese Präparate fluoreszieren daher bei Zimmertemperatur sehr hell, das Abklingen ist aber fast momentan.

Nach allem bis jetzt Bekanntem ähneln die Selenpräparate am meisten den Barium-Schwefel-Phosphoren. Wie diese besitzen sie eine niedrige obere Temperaturgrenze für den Dauerzustand der Banden; ebenso zeigen sie wie die Bariumphosphore eine lebhaftige Eigenfärbung. Sie sind wie die Bariumphosphore sehr empfindlich gegen Temperatureinflüsse und gegen Luftabschluß.

Bemerkenswert ist die Bandenarmut der Selenpräparate; nur *SrSeCu* zeigte deutlich zwei getrennte Banden mit verschiedenen Temperatureigenschaften. Stellen wir uns nach dem Vorgehen von Lenard<sup>1)</sup> die Atomverkettung eines phosphoreszenzfarbigen Moleküls so vor:



$$\parallel$$
  

$$\text{Bi}$$

1) P. Lenard, Heidelberger Akad. 1909.

so muß man annehmen, daß das Selenatom nicht geeignet ist, eine oder mehrere Schwermetallatome in verschiedenwertiger Bindung an sich zu halten.

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Selenpräparate ergab sich, daß dieselbe wesentlich größer ist, als die der Schwefelphosphore. Es war leider nicht möglich, einen zahlenmäßigen Vergleich der Leitfähigkeiten beider Phosphore zu erhalten, da die Selenpräparate sich so stark an der Luft verändern, daß auch ihre Leitfähigkeit in jedem Augenblick eine andere ist. Doch läßt sich näherungsweise sagen, daß die Isolationsfähigkeit der Schwefelphosphore ca. 20 mal größer ist als die der Selenpräparate. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die Selenphosphore mit den Barium-Schwefelphosphoren die niedrige obere Temperaturgrenze für den Dauerzustand der Banden gemeinsam haben. Nun sind aber die Bariumphosphore ausgezeichnete Isolatoren; das ist ein Fingerzeig dafür, daß die gewöhnliche elektrische Leitfähigkeit der Präparate ohne Einfluß auf die Abtrennung des lichtelektrischen Elektrons vom Schwefel (Selen)-Atom ist.

Die Schnelligkeit der Rückkehr und damit die Fähigkeit des Nachleuchtens scheint also demnach — wie Lenard in seiner neusten Arbeit annimmt — von der Atomgruppierung (Nähewirkung) und der Wärmebewegung des Schwefel-(Selen)-Atoms abzuhängen.

Man könnte vermuten, daß ein phosphoreszierendes Präparat, das Selen als wesentlichen Bestandteil enthält, auch die Eigentümlichkeit des Selens besitzt, bei Belichtung seinen Widerstand zu ändern. Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, ergaben aber nicht diesen Effekt.

Dagegen zeigen sich die Selenphosphore, ebenso wie die Schwefelpräparate, empfindlich gegen die auslöschende Wirkung der ultraroten Strahlen, wenn auch nicht in dem Maße wie diese. Am empfindlichsten sind die Strontiumpräparate, sehr wenig reagiert dagegen  $\text{CaSeBi}$ .

Zusammenfassend kann man nach den bisher vorliegenden Tatsachen sagen:

Es ist möglich, das Schwefelatom im phosphoreszenzfähigen Molekül durch das Selenatom zu ersetzen; die Selenphosphore zeigen im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie

die Schwefelphosphore. Sie unterscheiden sich aber von ihnen:

1. Durch eine durchweg geringere Isolationsfähigkeit.
2. Durch eine geringere Anzahl von sichtbaren Banden, die dem betreffenden Schwermetall zukommen, als es bei den Schwefelphosphoren der Fall ist.
3. Durch eine auffällig niedrige obere Temperaturgrenze des Nachleuchtens.

Jena, Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 11. Mai 1912.)



### 9. Nachtrag zu meiner Arbeit:

### „Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes“;

von A. Einstein.

In der genannten Arbeit<sup>1)</sup> wird auf wesentlich thermodynamischem Wege unter Zugrundelegung gewisser durch die Erfahrung nahe gelegter Annahmen gezeigt, daß bei der photochemischen Zersetzung eines Gasmoleküls durch (verdünnte) Strahlung von der Frequenz  $\nu_0$  die Strahlungsenergie  $h\nu_0$  (im Mittel) absorbiert wird. Jene Untersuchung bedarf in einem wichtigen Punkte der Ergänzung. Es wurde nämlich bei jener Betrachtung die Annahme zugrunde gelegt, daß nur ein unendlich kleiner Frequenzbereich photochemisch auf das Gas zu wirken vermöge. Man erhält deshalb keine Antwort auf die Frage, ob für die Größe der pro Molekülzerfall absorbierten Energie die Frequenz der absorbierten Strahlung oder die Eigenfrequenz des absorbierenden Moleküls maßgebend sei.

Eine Antwort auf jene Frage läßt sich nur gewinnen, wenn man den Fall ins Auge faßt, daß ein endlicher Frequenzbereich auf das Molekül zersetzend zu wirken vermag. Die Untersuchung dieses Falles wird mir auch durch persönliche Mitteilung des Hrn. Warburg nahe gelegt, der den photochemischen Zerfall von Ozon untersucht; Hr. Warburg teilte mir nämlich mit, daß auf das  $O_3$ -Molekül Strahlung eines gegen  $\nu_0$  durchaus nicht verschwindenden Frequenzbereiches photochemisch wirksam ist.

Wir legen also jetzt der Betrachtung den Fall zugrunde, daß auf das betrachtete Molekül beliebig viele elementare Frequenzbereiche wirken, die zusammen einen kontinuierlichen endlichen Bereich bilden können;  $\nu^{(1)}$ ,  $\nu^{(2)}$  usw. seien die mittleren

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 37. p. 882. 1912.

Frequenzen dieser Elementarbereiche. Wir fügen den in der ersten Arbeit gemachten Voraussetzungen die hinzu, daß die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Moleküle gleich sei die Summe der Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Moleküle, welche die Strahlungen der einzelnen Frequenzbereiche für sich allein liefern würden. Dann erhalten wir für die Zahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Moleküle erster Art (vgl. Formel (1) p. 834 der ersten Abhandlung)

$$(1a) \quad Z = n_1 (A^{(1)} \rho^{(1)} + A^{(2)} \rho^{(2)} \dots).$$

Gleichung (2) für die Anzahl  $Z'$  der pro Zeiteinheit stattfindenden Wiedervereinigungen bleibt unverändert gültig.

Auch in dem jetzt betrachteten Falle gibt es den Fall des „gewöhnlichen“ thermodynamischen Gleichgewichtes, für welchen die Strahlung *schwarze* Strahlung von der nämlichen Temperatur ist wie die Temperatur des Gasgemisches. Ebenso ergeben sich bei gegebener Gastemperatur unendlich viele Konstitutionen der Strahlung, für welche „außergewöhnliches“ thermodynamisches Gleichgewicht herrschen muß, falls  $\eta_3 \eta_3 / \eta_1$  einen geeigneten Wert hat. Aber es ist in dem jetzt untersuchten Falle  $Z = Z'$  nicht mehr eine *hinreichende* Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht. Damit letzteres vorhanden sei, muß nämlich außerdem gefordert werden, daß für jedes wirksame Elementargebiet der Strahlungsfrequenz die pro Zeiteinheit absorbierte gleich der pro Zeiteinheit neu erzeugten Strahlungsenergie sei.

Man kann leicht zeigen, daß Fälle des „außergewöhnlichen“ thermodynamischen Gleichgewichtes existieren müssen. Bezeichnen wir nämlich mit

$$\eta_{10}, \quad \eta_{20}, \quad \eta_{30}, \\ \rho_0^{(1)}, \quad \rho_0^{(2)} \dots$$

die Molekularkonzentrationen, bzw. Strahlungsdichten in einem Falle „gewöhnlichen“ thermodynamischen Gleichgewichtes, wobei sowohl das Gasgemisch, als auch die wirksame Strahlung der einzelnen Elementarbereiche die Temperatur  $T$  besitzen, so sind

$$\frac{\eta_{10}}{x}, \quad \eta_{20}, \quad \eta_{30},$$

$$x \rho_0^{(1)}, \quad x \rho_0^{(2)} \dots$$

Werte für die Moleküllkonzentrationen bzw. für die Strahlungsdichten, bei welchen „außergewöhnliches“ thermodynamisches Gleichgewicht bei beliebigem Werte von  $x$  besteht, falls nur das Gasgemisch die Temperatur  $T$  besitzt. Denn es folgt aus (1a) und (2), daß die Bedingung  $Z = Z'$  erfüllt bleibt; es ändert sich ferner nichts an der pro Zeiteinheit erzeugten Strahlungsenergie z. B. des ersten Bereiches, weil  $\eta_3$  und  $\eta_3$  ungeändert geblieben sind, und es ändert sich auch nichts an der Zeiteinheit z. B. aus der Strahlung des ersten Elementarbereiches absorbierten Energie, weil das Produkt  $\eta_1 \cdot \varrho^{(1)}$  ungeändert geblieben ist.

Diese Zustände außergewöhnlichen thermodynamischen Gleichgewichtes, welche zur Gemischtemperatur  $T$  gehören, sind dadurch ausgezeichnet, daß sich die Dichten  $\varrho^{(1)}$ ,  $\varrho^{(2)}$  usw. der Elementarbereiche zueinander verhalten wie die entsprechenden Dichten  $\varrho_0^{(1)}$ ,  $\varrho_0^{(2)}$  usw., welche diesen Bereichen bei der Gemischtemperatur  $T$  beim gewöhnlichen thermodynamischen Gleichgewichte zukommen. Ist diese notwendige Bedingung für das außergewöhnliche thermodynamische Gleichgewicht

$$(5) \quad \frac{\varrho^{(1)}}{\varrho_0^{(1)}} = \frac{\varrho^{(2)}}{\varrho_0^{(2)}} \text{ usw.}$$

erfüllt, so kann man (1a) in folgender Weise umformen:

$$\begin{aligned} Z &= n_1 \left( A^{(1)} \varrho^{(1)} + A^{(2)} \left( \frac{\varrho_0^{(2)}}{\varrho_0^{(1)}} \varrho^{(1)} + \dots \right) \right) \\ &= n_1 \left( A^{(1)} + A^{(2)} \frac{\varrho_0^{(2)}}{\varrho_0^{(1)}} + \dots \right) \varrho^{(1)}, \end{aligned}$$

oder endlich in kürzerer Form

$$(1b) \quad Z = A^{(1)*} \varrho^{(1)} n_1,$$

wobei  $A^{(1)*}$  nur von  $T$  allein (Gemischtemperatur) abhängt.

Unter Benutzung von (1b) und (2) der ersten Arbeit erhält man statt Gleichung (3), p. 835 die entsprechende Gleichung

$$(3a) \quad \frac{\frac{n_2}{V} \frac{n_3}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{\eta_2 \eta_3}{\eta_1} = \frac{A^{(1)*}}{A'} \varrho^{(1)}.$$

Ist diese Gleichung sowie (5) erfüllt, so besteht „außergewöhnliches“ thermodynamisches Gleichgewicht.

Haben wir einen Fall außergewöhnlichen thermodynamischen Gleichgewichtes vor uns, so werden wir uns eine virtuelle Änderung des Systems als zulässig zu denken haben, bei welcher ein Grammoll der ersten Molekulart des Gemisches zersetzt wird unter Absorption der Energie  $N\epsilon^{(1)}$  aus der Strahlung des ersten Elementarbereiches derart, daß die Energiemengen der übrigen Elementarbereiche der Strahlung ungeändert bleiben. Bei dieser virtuellen Änderung muß die Bedingung  $\delta S_{\text{total}} = 0$  erfüllt sein wie in dem zuerst betrachteten Fall, daß nur Strahlung eines einzigen Elementarbereiches photochemisch wirksam sei.<sup>1)</sup>

Die rechnerische Durchführung stimmt genau überein mit derjenigen, welche in der Arbeit für den monochromatischen Fall gegeben ist, mit dem einzigen Unterschiede, daß die auf die Strahlung sich beziehenden Größen auf den ersten Elementarbereich zu beziehen sind. Speziell erhalten wir an Stelle von (5) die Gleichung

$$(5a) \quad \epsilon^{(1)} = h\nu^{(1)}.$$

Es folgt also aus den angedeuteten Überlegungen, daß die pro Molekülzerfall absorbierte Energie nicht von der Eigenfrequenz des absorbierenden Moleküls sondern von der Frequenz der den Zerfall bewirkenden Strahlung abhängt. Sollte dies bei (5a) aber nicht zutreffen, so müßte man meiner Meinung nach daraus schließen, daß Absorption bzw. Emission der verschiedenen wirksamen Frequenzbereiche nicht unabhängig voneinander erfolgen, sondern zwangsläufig miteinander verbunden sind. Es wäre dann eben die von uns betrachtete virtuelle Verschiebung als eine mit den Elementargesetzen nicht vereinbare anzusehen.

Prag, Mai 1912.

1) Dieser Modus wäre nur dann unzulässig, wenn die elementaren Gesetze der Absorption und Emission so beschaffen wären, daß mit der Absorption bzw. Emission von Strahlung einer Frequenz Absorption bzw. Emission anderer Frequenzen zwangsläufig verbunden wäre.

(Eingegangen 12. Mai 1912.)

## 10. Zur statistischen Mechanik; von Jan Kroò.

Die folgenden Bemerkungen knüpfen an die Ausführungen einer unlängst publizierten Note des Hrn. Silberstein.<sup>1)</sup>

1. In meiner Arbeit<sup>2)</sup> habe ich mich darauf beschränkt, ein *Integraltheorem* zu beweisen, welches aussagt, daß sich in bestimmten Fällen der Phaseninhalt einer beliebigen Phasen- ausdehnung mit wachsender Zeit einem bestimmten Werte nähert. Als ich von der Tendenz der statistischen Gesamtheit zum statistischen Gleichgewichte sprach, meinte ich eben nichts anderes, als den Inhalt dieses Integraltheorems.

Mit jenem Theorem ist Hr. Silberstein, wie ich sehe, einverstanden.<sup>3)</sup>

So weit wäre der ganze Sachverhalt eindeutig und klar.

Indessen stellt Hr. Silberstein die Frage, ob mit der eben erwähnten Auffassung auch das „tatsächliche Verhalten“ der statistischen Gesamtheit wiedergegeben wäre. Das tatsächliche Verhalten der Systeme hängt ganz und gar ab von den getroffenen Festsetzungen und den zur Anwendung kommenden Kriterien. Es scheint als wollte Hr. Silberstein die Frage aufwerfen, ob es *zweckmäßig* sei, in der oben angeführten Art die Konvergenzfrage zu erledigen.

2. Jedenfalls ist dieses vorweg zu bemerken: jenes Integraltheorem stellt eine bemerkenswerte und ganz bestimmte Eigenschaft des zeitlichen Verhaltens einer statistischen Gesamtheit fest; auf Grund dieser Eigenschaft wird man schwerlich umhin können, ihr eine Tendenz zuzusprechen.

1) L. Silberstein, Ann. d. Phys. 37. p. 386. 1912.

2) J. Kroò, Ann. d. Phys. 34. p. 907. 1911.

3) Daß ihm die Sätze von § 2 meiner Arbeit unklar erscheinen, tut nichts zur Sache, denn im Beweise des Integraltheorems ist überhaupt kein Hilfssatz benutzt worden. Den Ausführungen des § 2 habe ich nichts hinzuzufügen.

Nach meiner Ansicht ist nun die Auffassung der Konvergenzfrage im Sinne des Integraltheorems schon aus dem Grunde der Silbersteinschen vorzuziehen, selbst angenommen, daß diese einwandfrei ist, da die erstere im Gegensatze zur letzteren *Unterschiede im zeitlichen Verhalten der Gesamtheiten festzustellen* ermöglicht. So ist z. B. für Hrn. Silberstein eine Gesamtheit von Pendeln, welche unendlich kleine Schwingungen ausführen, in ihrem zeitlichen Verhalten durch nichts von einer Gesamtheit Eulerscher Körper verschieden; in der Auffassung des Integraltheorems besteht ein fundamentaler Unterschied, indem für die zweite Gesamtheit Tendenz zum statistischen Gleichgewichte behauptet werden muß, für die erstere aber nicht.

3. Hr. Silberstein schließt ohne weiteres aus dem Prinzip der Erhaltung der Phasendichte: „die Verteilung behält hartnäckig ihren anfänglichen Charakter“, denn „sie pflanzt sich einfach längs einer jeden Phasenkurve unverseht fort“. *Mit dieser Überlegung hat man sich nur jenes Prinzip nähergelegt, übersieht aber das zeitliche Verhalten einer Phasengesamtheit durchaus nicht.*

Um das zeitliche Verhalten einer im  $2n$ -dimensionalen Phasenraume ausgedehnten Phasengesamtheit zu übersehen genügt es nicht, die Phasendichte als Funktion der Zeit an einer Stelle, oder längs einer Phasenkurve zu studieren; man muß vielmehr das Augenmerk auf eine  $2n$ -dimensionelle Wertmannigfaltigkeit richten, nämlich auf die Phasendichtigkeits-Funktion

(1)

$$\varrho = f_i(q, p)$$

der Veränderlichen  $q, p$ , in ihrem ganzen Verlaufe. Mit dem Index  $i$  ist die Abhängigkeit von der Zeit angedeutet.

Versteht man unter Verteilung jene Wertmannigfaltigkeit (1), so wird man dann und nur dann sagen dürfen, daß sie zu zwei verschiedenen Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  dieselbe ist, wenn

$$f_1(q, p) \equiv f_2(q, p)$$

für alle  $q, p$  ist.

Mit dem Prinzip der Erhaltung der Phasendichte sind natürlich Änderungen der Funktionsform (1), d. h. der Verteilung ganz gut vereinbar. Das Integraltheorem behauptet

eben: mit wachsender Zeit strebt (in gewissen Fällen) für eine beliebige Phasenausdehnung  $g$ :

$$\int \int_{(g)} f_i(q, p) dq dp$$

einem durch das statistische Gleichgewicht gekennzeichneten Werte zu.

Hr. Silberstein müßte seine Behauptung von der Behaltung des anfänglichen Charakters der Verteilung mit einem auf die  $2n$ -dimensionelle Wertmannigfaltigkeit (1) bezogenen Satze belegen.

4. Hr. Silberstein behauptet, daß vom Standpunkte des Integraltheorems die Zukunft vor der Vergangenheit nicht ausgezeichnet ist. Diese Behauptung scheint mir nicht einwandfrei zu sein, denn das Integraltheorem behauptet doch: je später desto weniger weicht der Phaseninhalte einer Phasenausdehnung von einem gewissen Werte ab.

5. Der Einwand aber, auf welchen Hr. Silberstein den Schwerpunkt zu verlegen scheint, ist ganz hinfällig. Unzulässig ist es nämlich, aus

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int \int_{(g)} \rho dq dp = J$$

und

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \int \int_{(g)} \rho dq dp = J'$$

zu schließen, daß sich die Gesamtheit immer von einem in entlegener Vergangenheit befindlichen Gleichgewichte entfernt. Es ist doch

$$J' = J$$

und somit sind die beiden Gleichgewichte identisch.

Göttingen, Mai 1912.

(Eingegangen 29. Mai 1912.)



**11. Antwort auf eine Bemerkung von J. Stark:  
 „Über eine Anwendung  
 des Planckschen Elementargesetzes . . .“;  
 von A. Einstein.**

J. Stark hat zu einer kürzlich von mir publizierten Arbeit<sup>1)</sup> eine Bemerkung verfaßt zum Zwecke der Verteidigung seines geistigen Eigentums.<sup>2)</sup> Auf die aufgeworfene Frage der Priorität gehe ich nicht ein, weil sie kaum jemanden interessieren dürfte, zumal es sich bei dem photochemischen Äquivalentgesetz um eine ganz selbstverständliche Folgerung der Quantenhypothese handelt.<sup>3)</sup> Ich sehe aber aus Starks Bemerkung, daß ich das Ziel meiner Arbeit nicht genügend klar hervorgehoben habe. Es sollte gezeigt werden, daß man zur Ableitung jenes Äquivalentgesetzes nicht der Quantenhypothese bedarf, sondern daß dasselbe aus gewissen einfachen Annahmen über den photochemischen Prozeß auf *thermodynamischem Wege* gefolgert werden kann.

Prag, 30. Mai 1912.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 37. p. 832. 1912.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 38. p. 467. 1912.

3) Für den Fall, daß das photochemisch empfindliche Molekül in Ionen gespalten wird, habe ich übrigens das Gesetz bereits in meiner ersten Arbeit über die Quantenhypothese (Ann. d. Phys. 17. p. 148. 1905) besonders ausgesprochen.

(Eingegangen 30. Mai 1912.)



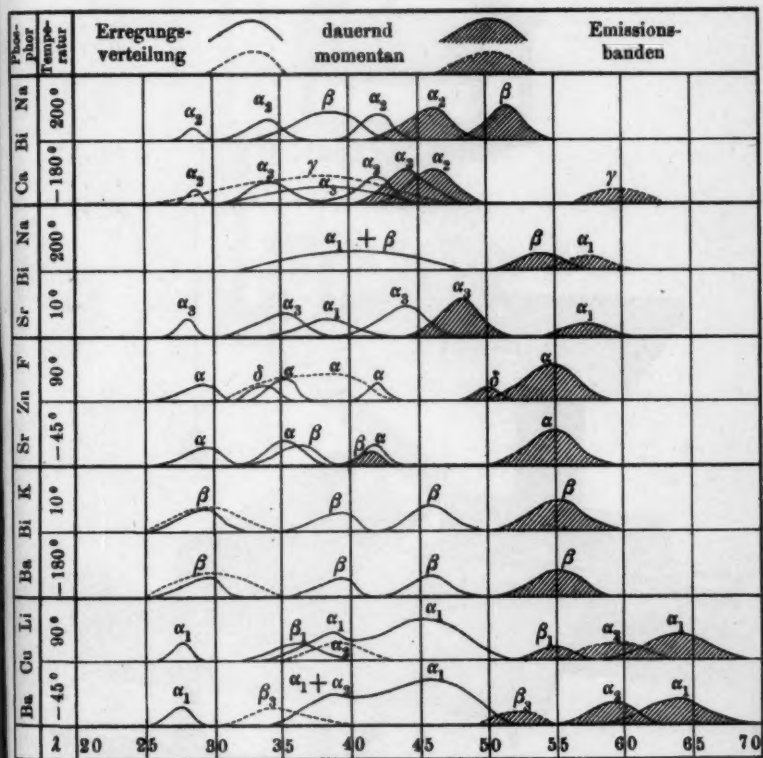
Phosphor	Temperatur	Spektrum	Während Belichtung			Nach Belichtung		
			Farbe	J	Banden	Farbe	J	Banden
Na	über 200°	$\left[ \begin{array}{c} \alpha_2 \alpha_3 \\ \beta \end{array} \right] \gamma$	grün	3	$\beta$	grün	2	ziemlich $\beta$
	200°		blau	7	$\beta \alpha_2$	blaugrün	6	groß $\beta \alpha_2$
	90°		blau	10	$\alpha_2 \alpha_3 \beta$	blaugrün	7	$\alpha_2 \beta$
	10°		indigo	10	$\alpha_3 \alpha_2 \gamma$	blau	7	sehr $\alpha_2$
	-45°		purpur	8	$\alpha_2 \alpha_3 \gamma$	indigo	6	groß $\alpha_2 \alpha_3$
Ca	-180°		purpurrot	6	$\gamma \alpha_3 \alpha_2$	purpur	5	$\alpha_2 \alpha_3$
	über 200°	$\left[ \begin{array}{c} \alpha_3 \\ \beta \end{array} \right] \alpha_1$		1	$\beta$	grün	1	ziemlich $\beta$
	200°		grün	4	$\beta \alpha_1$		3	groß $\beta$
	90°			9	$\alpha_3 \alpha_1 \beta$	bläulich grün	8	$\alpha_3 \beta$
	10°			8	$\alpha_3 \alpha_1$		7	sehr groß $\alpha_3$
Sr	-45°		grün-blau	6	$\alpha_3 \alpha_1$	grün-blau	4	$\alpha_3$
	-180°			1	$\alpha_3$		1	kurz —
	über 200°	$\left[ \begin{array}{c} \beta \\ \delta \end{array} \right] \alpha$		1	$\alpha$	—	0	—
	200°		gelblich	1	$\alpha$	—	0	—
	10°			7	$\alpha \beta \delta$	grün	6	sehr groß $\alpha \beta$

	200°	180°	160°	140°	120°	100°	80°	60°	40°	20°	0°	
grün	10°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	sehr groß $\alpha \beta$
—45°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	grün $\beta \alpha$
—180°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 kurz —
200°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0 —
90°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 kurz —
10°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7 sehr groß $\beta$
—45°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4 grün —
—180°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 kurz —
über 200°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0 —
200°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 kurz $\beta_1$
90°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6 groß $\alpha_1 \beta_1$
10°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8 sehr groß $\alpha_1 \alpha_2$
—45°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8 groß $\alpha_2 \alpha_1$
—180°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7 zieml. groß $\alpha_2$

Abb. 100. C. Drey, Leipzig.

Alb. Bachem.

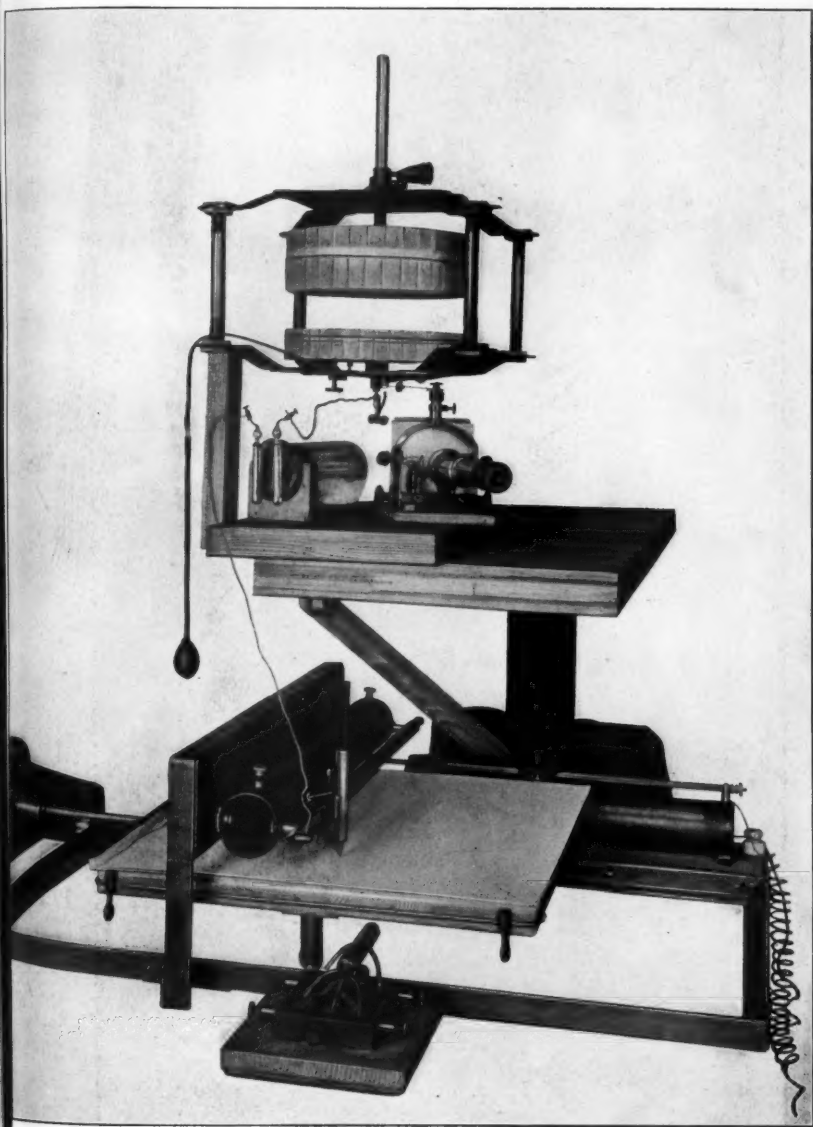




Alb. Bachem.





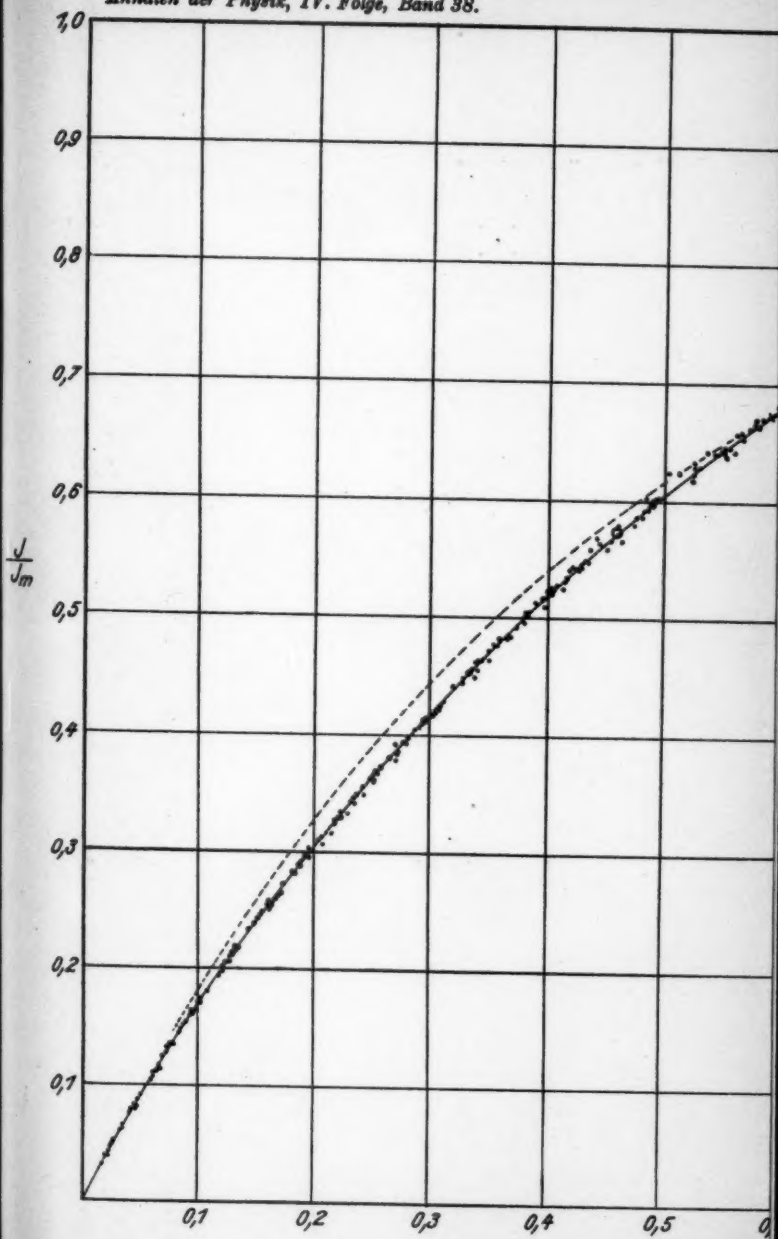


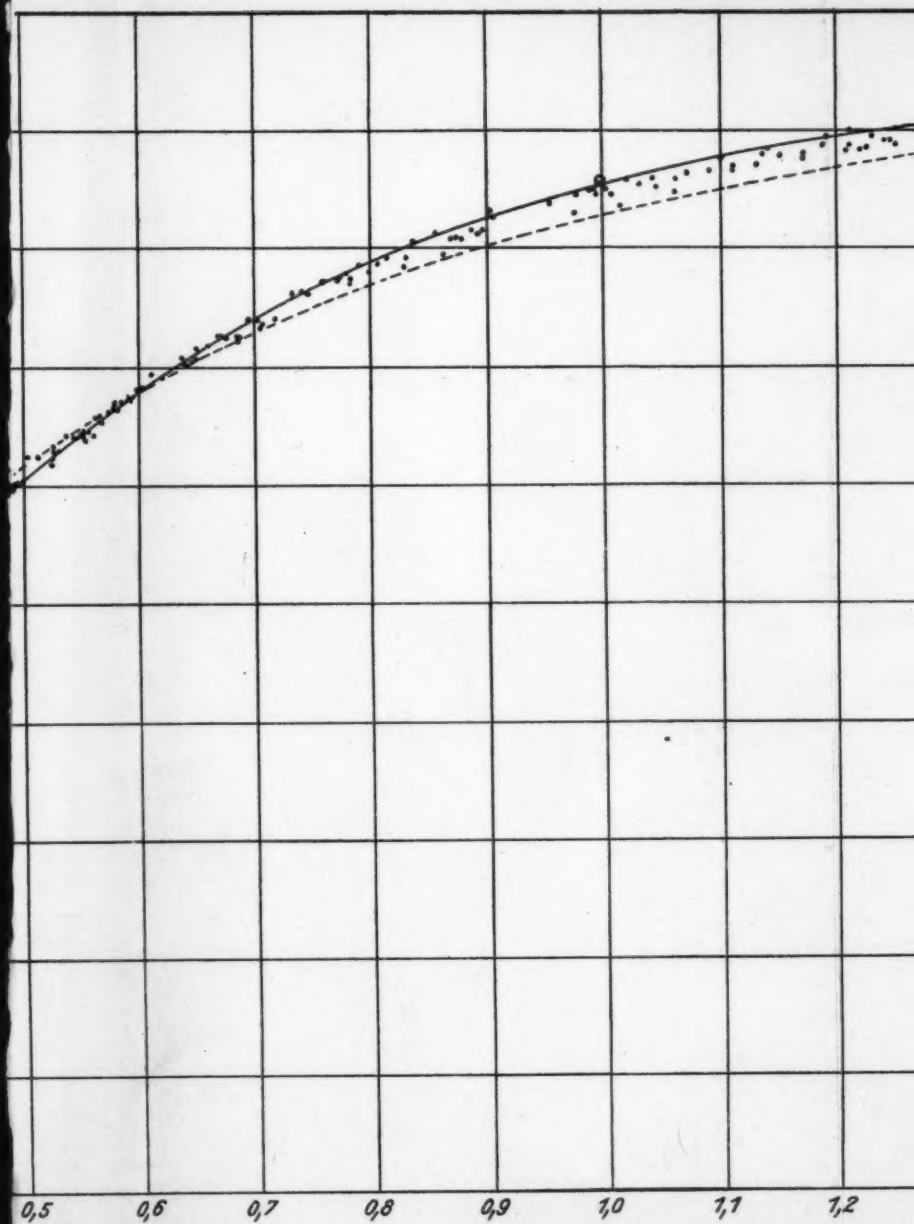
H. Seemann.

THE HISTORY OF THE



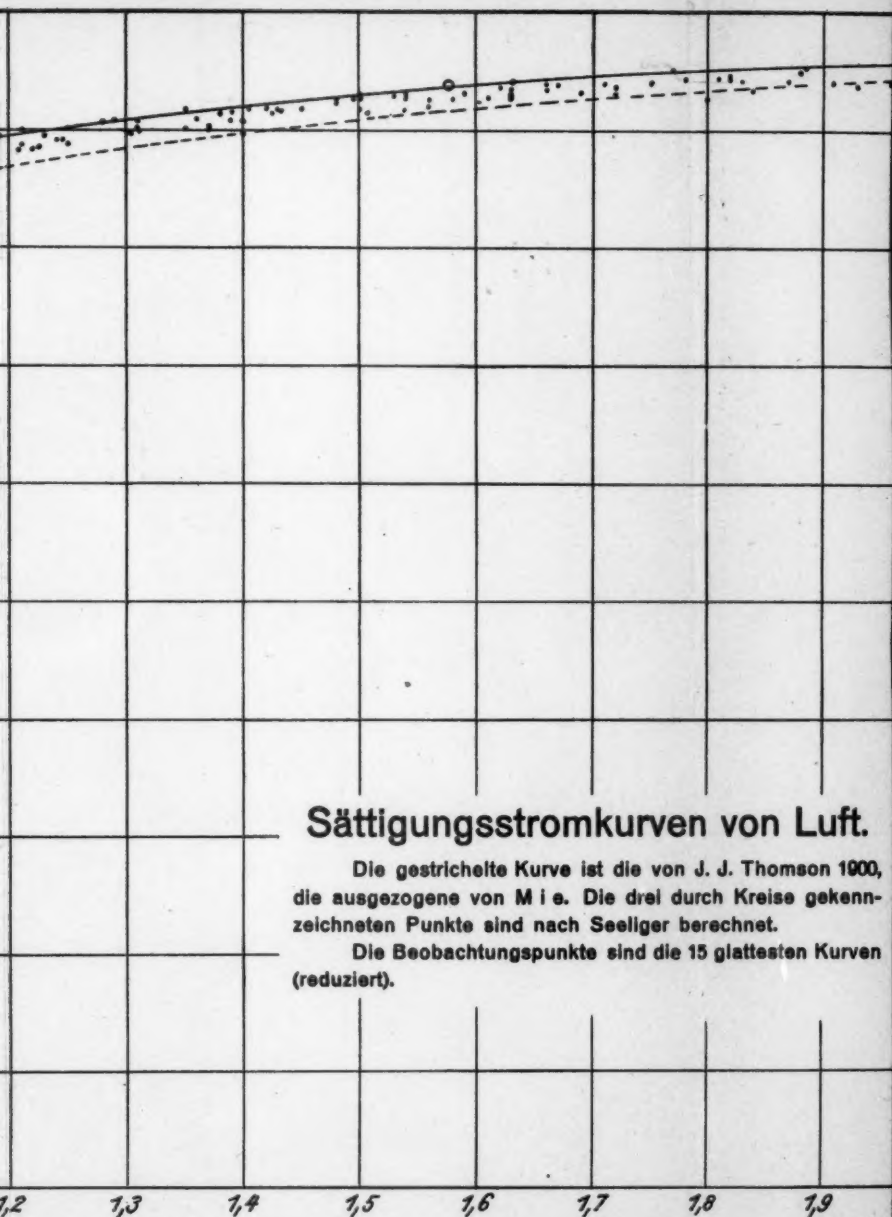
$\frac{y}{m}$





Hugo Seemann.

$$\frac{V}{2R.J_m}$$

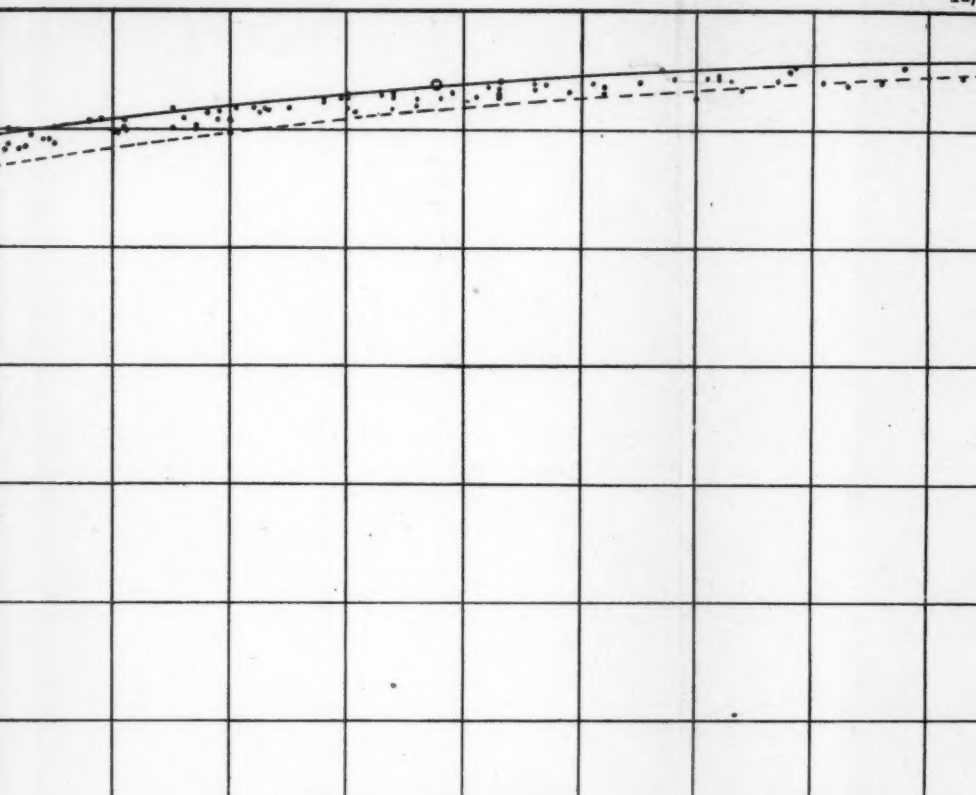


## Sättigungsstromkurven von Luft.

Die gestrichelte Kurve ist die von J. J. Thomson 1900, die ausgezogene von M i e. Die drei durch Kreise gekennzeichneten Punkte sind nach Seeliger berechnet.

Die Beobachtungspunkte sind die 15 glattesten Kurven (reduziert).





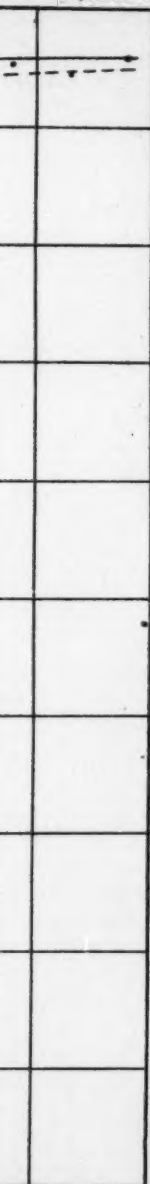
## Sättigungsstromkurven von Luft.

Die gestrichelte Kurve ist die von J. J. Thomson 1900, die ausgezogene von M i e. Die drei durch Kreise gekennzeichneten Punkte sind nach Seeliger berechnet.

Die Beobachtungspunkte sind die 15 glattesten Kurven (reduziert).

2 1,3 1,4 1,5 1,6 1,7 1,8 1,9 2,0

Tafel VII.



2,0